

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5321999号  
(P5321999)

(45) 発行日 平成25年10月23日(2013.10.23)

(24) 登録日 平成25年7月26日(2013.7.26)

(51) Int.Cl. F I  
C 2 2 C 45/04 (2006.01) C 2 2 C 45/04 Z

請求項の数 7 (全 16 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-250255 (P2007-250255)                  (22) 出願日 平成19年9月26日 (2007.9.26)                  (65) 公開番号 特開2009-79268 (P2009-79268A)                  (43) 公開日 平成21年4月16日 (2009.4.16)                  審査請求日 平成22年6月17日 (2010.6.17)</p> <p>特許法第30条第1項適用 2007年3月27日 社                  団法人 日本金属学会発行の「日本金属学会講演概要」                  に発表</p>	<p>(73) 特許権者 503360115                  独立行政法人科学技術振興機構                  埼玉県川口市本町四丁目1番8号</p> <p>(74) 代理人 100082876                  弁理士 平山 一幸</p> <p>(74) 代理人 100109807                  弁理士 篠田 哲也</p> <p>(74) 代理人 100148127                  弁理士 小川 耕太</p> <p>(72) 発明者 井上 明久                  宮城県仙台市青葉区片平二丁目1-1 東                  北大学 金属材料研究所内</p> <p>(72) 発明者 張 偉                  宮城県仙台市青葉区片平二丁目1-1 東                  北大学 金属材料研究所内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 Ni基金属ガラス合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

$Ni_{100-a-b-c}Zr_aAl_bNb_c$  (a、b、cはそれぞれZr、Al、Nbの原子%で、 $10 > a > 3.5$ 、 $2.5 > b > 1.5$ 、 $5 > c > 2.5$ 、 $30 > a+b+c > 55$ を満たす値である。)で示される組成に、さらに、Hf、Ta、Co、Cu及びTiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素が2.5原子%以下含有されていて、

過冷却液体領域における結晶化開始温度とガラス遷移温度との温度間隔  $T_x$  が40K以上であり、

液相線温度に対するガラス遷移温度の比で定義される換算ガラス化温度が0.57以上であることを特徴とする、Ni基金属ガラス合金。

【請求項2】

ガラス遷移温度と液相線温度との和に対する結晶化開始温度の比が、0.385以上であることを特徴とする、請求項1に記載のNi基金属ガラス合金。

【請求項3】

希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を5原子%以下含有することを特徴とする、請求項1に記載のNi基金属ガラス合金。

【請求項4】

Cr、V、Mo及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を5原子%以下含有することを特徴とする、請求項1に記載のNi基金属ガラス合金。

【請求項5】

請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の Ni 基金属ガラス合金からなり、直径が 1 mm 以上で非晶質相の体積比率が 90 % 以上の棒状であることを特徴とする、金属ガラス合金。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の Ni 基金属ガラス合金からなり、厚さが 0.1 mm 以上で非晶質相の体積比率が 90 % 以上の板状であることを特徴とする、金属ガラス合金。

【請求項 7】

2700 MPa 以上の圧縮破断強度を有し、700 以上のビッカース硬度を有することを特徴とする、請求項 6 に記載の金属ガラス合金。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は Ni 基金属ガラス合金に関する。さらに、詳しくは、大きなガラス形成能を有し加工性及び機械的な性質に優れた Ni 基金属ガラス合金に関する。

【背景技術】

【0002】

熔融状態の合金を急冷することにより薄帯状、フィラメント状、粉粒体状など種々の形状を有する非晶質固体が得られることがよく知られている。非晶質合金薄帯は、大きな急冷速度の得られる単ロール法、双ロール法、回転液中紡糸法、アトマイズ法などの種々の方法で作製することができるので、これまでも Fe 系、Ti 系、Co 系、Zr 系、Cu 系、Pd 系又は Ni 系について多くの非晶質合金が得られ、優れた機械的性質、高い耐腐食性等の非晶質合金特有の性質が明らかにされてきた。

20

【0003】

例えば、Ni 基非晶質合金では、Ni - Pd - Si - B - Al 合金（特許文献 1 参照）、Ni - P - B 合金（特許文献 2 参照）、 $R_r Ni_s T_t$  系高硬度合金（R は Ta、Nb 又は W の 1 種以上、T は Ti 又は Zr の 1 種以上であり、r は 35 ~ 65 原子%、s は 25 ~ 65 原子%、t は 15 原子% 以下であり、r、s、t の総和は 100 である。特許文献 3 参照）、Ta - Ni、Ta - (Ti, Nb, W) - Ni 系高耐食性合金（特許文献 4）などが知られている。このような Ni 基非晶質合金は他の非晶質合金と比べて高い結晶化温度を有するため、高耐熱性を有する新しいタイプの非晶質として構造材料や化学材料などの分野への応用が期待されている（特許文献 5）。

30

【0004】

しかしながら、これらの Ni 基非晶質合金は液体急冷法を用いて薄帯状、粉末状、細線状などのものしか得られておらず、高い熱的安定性を有しないことから最終製品形状へ加工することも困難であり、工業的にも用途が限定されていた。

【0005】

このような状況下において、非晶質合金をバルク状で作るという夢を実現したのが「金属ガラス」である。すなわち、ガラス形成能が非常に高い合金が 1980 年代に Pd - Si - Cu 合金で見出された。その後 1990 年になってから、実用的な合金組成でガラス形成能が非常に高い合金が見出された。一般に「非晶質合金」では加熱によりガラス転移点に到達する前に結晶化が進行してしまい、ガラス転移は実験的には観察できない。これに対して、「金属ガラス」では加熱によって明瞭なガラス転移が観察され、結晶化温度までの過冷却液体領域の温度範囲が数十 K にも達することが判明している。

40

【0006】

このような物性を有する金属ガラスにより、初めて、冷却速度の遅い銅などの金型に鑄込む方法によってバルク状の非晶質合金を作ることができるようになった。このような非晶質合金が特に「金属ガラス」と呼ばれている理由は、金属でありながら、酸化物ガラスのように安定な非晶質で、高温で容易に塑性変形、すなわち粘性流動することができるためである。

【0007】

50

金属ガラスは非晶質形成能が高くガラス相からなっているため、銅からなる金型を用いた鋳造法等により溶湯から過冷却液体状態において冷却凝固することで、より寸法の大きなバルク状の金属鋳造体を製造することができる。また金属ガラスは過冷却液体状態に加熱すると合金の粘性が低下するために閉塞鍛造などの方法により任意形状に塑性加工することができる。このように、金属ガラスは高い非晶質形成能や塑性加工性を有する。金属ガラスは、これらの特性を有しない従来のアモルファス薄帯やファイバーなどの非晶質合金とは本質的に異なる材料であり、その有用性も非常に大きい。

【0008】

本発明者らは、非晶質形成能、加工性、機械的強度に優れたNi-P-M(MはTi, Zr, Hf, Nb又はTaの1種以上である。)系Ni基金属ガラス合金を開発した(特許文献5参照)。2003年にはNi-Nb-Sn基金属ガラス合金を開発し(非特許文献1参照)、2005年にはガラス安定性、加工性及び機械的性質に優れたNi-Ta-Zr-Ti基金属ガラス合金を開発した(特許文献6参照)。

10

【0009】

【特許文献1】特開平6-25807号公報

【特許文献2】特開平9-143642号公報

【特許文献3】特公昭60-28899号公報

【特許文献4】特公平6-15706号公報、

【特許文献5】特開2000-87197号公報

【特許文献6】特開2005-298858号公報

20

【非特許文献1】APPL. PHYS. LETT., 82 (7), 1030-1032, FEB. 17(2003)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

金属ガラスの分野におけるNi基非晶質合金の研究は、従来主として磁氣的性質及び耐食性に着目して行われてきた。Ni-非金属(Si, B, P, C)系非晶質合金は、主に単ロール液体急冷法により作製された薄带状試料で研究がなされた。しかしながら、実用的な使用に適する大形状のNi基非晶質合金、換言すれば非晶質形成能に優れたNi基金属ガラス合金に関する研究開発があまり進んでいなかった。

30

【0011】

例えば、前述のNi-P-M系Ni基金属ガラス合金には多量のPが含まれているため、この合金の溶解は困難であるという課題がある。また、Ni-Nb-Sn基金属ガラス合金は高いガラス形成能を有しているが、優れた機械的性質を兼ね備えていない。このように、従来のNi基金属ガラス合金は、高い熱的安定性、大きなガラス形成能、優れた加工性及び優れた機械的性質を兼ね備えていなかった。

【0012】

特許文献6に開示されているNi-Ta-Zr-Ti基金属ガラス合金は、臨界直径が1.5mmのバルクガラス材しか形成できず、大きな非晶質形成能を有さないため機械的性質、非晶質性能性の点で問題がある。

【0013】

本発明はこのような状況に鑑み、大きな非晶質形成能を有し、優れた加工性、機械的性質、耐食性を兼ね備えたNi基金属ガラス合金を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、大きな非晶質形成能を有し、優れた加工性、機械的性質、耐食性を兼ね備えたNi基金属ガラス合金について鋭意研究を行った結果、45~70原子%Ni、11~34原子%Zr、2~14原子%Al、6~24原子%Nbの特定組成を溶融し、液体状態から急凝固させることで、40K以上の過冷却液体領域Tx、0.57以上の換算ガラス化温度(Tg/Tl)及び0.385以上の値(Tx/(Tg+Tl))を示すNi基金属ガラス合金を見出した。さらに、このNi基金属ガラス合金が大きな非晶

50

質形成能を有し、優れた加工性、機械的性質、耐食性を兼ね備えることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0015】

上記目的を達成するため、本発明のNi基金属ガラス合金は、 $Ni_{100-a-b-c}Zr_aAl_bNb_c$  (a、b、cはそれぞれZr、Al、Nbの原子%で、 $10 \leq a \leq 35$ 、 $2.5 \leq b \leq 15$ 、 $5 \leq c \leq 25$ 、 $30 \leq a+b+c \leq 55$ を満たす値である。)で示される組成を有し、さらに、Hf、Ta、Co、Cu及びTiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素が25原子%以下含有されていて、過冷却液体領域における結晶化開始温度とガラス遷移温度との温度間隔  $T_x$  が40 K以上であり、液相線温度に対するガラス遷移温度の比で定義される換算ガラス化温度が0.57以上であることを特徴とする。

10

【0016】

ガラス遷移温度と液相線温度との和に対する結晶化開始温度の比は、0.385以上であることが好ましい。希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素は5原子%以下含有されることが好ましい。Cr、V、Mo及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素は5原子%以下含有されることが好ましい。

【0017】

本発明の金属ガラス合金は上記の何れかに記載のNi基金属ガラス合金からなり、直径が1 mm以上で非晶質相の体積比率が90%以上の棒状であることを特徴とする。

20

【0018】

本発明の金属ガラス合金は上記の何れかに記載のNi基金属ガラス合金からなり、厚さが0.1 mm以上で非晶質相の体積比率が90%以上の板状であることを特徴とする。

【0019】

上記棒状の金属ガラス合金は、好ましくは、2700 MPa以上の圧縮破断強度を有し、700以上のピッカース硬度を有する。

【発明の効果】

【0020】

本発明のNi基金属ガラス合金は、40 K以上の過冷却液体領域を示し、高強度及び高硬度の性質を有している。よって、各種の製造方法を用いて直径が1 mm以上の棒状又は厚さ0.1 mm以上の板状からなる金属ガラスを、容易に作製することができる。このため、Ni基金属ガラス合金は大きな非晶質形成能、優れた加工性、優れた機械的性質及び耐食性を兼備しているため、小型精密機器部品や配管、燃料電池用メタルセパレータの素材として実用上有用となる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明の実施形態について説明する。

本発明におけるNi基金属ガラス合金は、 $Ni_{100-a-b-c}Zr_aAl_bNb_c$ の組成式で示される。ここで、a、b、cは原子%で、 $10 \leq a \leq 35$ 、 $2.5 \leq b \leq 10$ 、 $5 \leq c \leq 25$ 、 $30 \leq a+b+c \leq 55$ の関係を満たす値である。

40

また、過冷却液体領域における結晶化開始温度 $T_x$ とガラス遷移温度 $T_g$ との温度間隔 $T_x (= T_x - T_g)$ は40 K以上であり、液相線温度 $T_l$ に対するガラス遷移温度 $T_g$ の比 $(= T_g / T_l)$ で定義される換算ガラス化温度は0.57以上である。このとき、ガラス遷移温度 $T_g$ と液相線温度 $T_l$ との和に対する結晶化開始温度 $T_x$ の比、即ち値 $(= T_x / (T_g + T_l))$ は、0.385以上である。

なお、以下の説明においては、 $Ni_{100-a-b-c}Zr_aAl_bNb_c$ からなる組成のガラス合金を、組成を示さない場合にはNi-Zr-Al-Nb金属ガラス合金又は単にNi基金属ガラス合金と呼ぶことにする。

50

## 【0022】

本発明における金属ガラス合金は、直径が1.0mm以上で非晶質相の体積比率が90%以上の棒状でなるか、又は厚さが0.1mm以上で非晶質相の体積比率が90%以上の板状でなる。この金属ガラス合金は、圧縮破断強度が2700MPa以上の優れた機械的性質を有している。

## 【0023】

ここで、「過冷却液体領域」とは結晶化に対する抵抗力、すなわち非晶質の安定性及び加工性を示すもので、本明細書では、毎分40Kの加熱速度で示差走査熱量分析(DSC: Differential Scanning Calorimetry)を行うことで得られるガラス遷移温度 $T_g$ と結晶化温度 $T_x$ の差で定義される値である。

「換算ガラス化温度」とは非晶質形成能を示すもので、本出願では、ガラス遷移温度 $T_g$ と合金液相線温度 $T_l$ の比で定義されるものである。合金液相線温度 $T_l$ は毎分20Kの加熱速度で示差熱量分析(DTA: Differential Thermal Analysis)を行うことにより得られる値である。

値は、非晶質形成能と非晶質の安定性との総合的性質を示す数値である。

## 【0024】

以上のように、本発明のNi-Zr-Al-Nb系金属ガラス合金は、従来のNi基金属ガラス合金と比べて広い組成範囲で、過冷却液体領域 $T_x$ が40K以上であり、換算ガラス化温度 $T_g/T_l$ が0.57以上であり、値が0.385以上であり、優れた加工性と非晶質形成能を有し、かつ優れた機械的性質を有する。

## 【0025】

さらに、本発明のNi基金属ガラス合金について説明する。

本発明のNi基金属ガラス合金において、Zr、Al、Nbは本発明の合金の基幹となる元素群であり、特に非晶質を形成する基本となる元素である。Zrの組成範囲は、15原子%超40原子%以下で、好ましくは20原子%以上35原子%以下である。Alの組成範囲は、2.5原子%以上15原子%以下で、好ましくは5原子%以上10原子%以下、さらに好ましくは5原子%以上10原子%以下である。Nbの組成範囲は、2.5原子%以上15原子%以下で、好ましくは5原子%以上10原子%以下、さらに好ましくは5原子%以上10原子%以下である。これらの元素は合計で15原子%以上45原子%以下の組成範囲とする。本発明のNi基金属ガラス合金の組成は、上記の組成範囲を外れると非晶質形成能が低下するので好ましくない。

## 【0026】

ここで、Ta、Ti、Hf、Co、Cuよりなる群から選択される1種又は2種以上の元素がNi基金属ガラス合金に添加されていることで、過冷却液体領域が広くなり、強度及び硬度が増大するので好ましい。この際、添加割合は2.5原子%以上10原子%以下が好ましい。25原子%を超えると過冷却液体領域が狭くなり、非晶質形成能が低下するので好ましくない。

## 【0027】

また、少量の希土類元素よりなる群から選択される1種又は2種以上の元素がNi基金属ガラス合金に添加されていると、過冷却液体域の広さは増大するので好ましい。その際、添加割合は5原子%を超えると非晶質形成能が劣化するため、添加する場合は5原子%以下が好ましい。

## 【0028】

少量のCr、V、Mo、WがNi基金属ガラス合金に添加されていると強度が向上する。逆に添加し過ぎると非晶質形成能が劣化する。このため、Cr、V、Moを添加する場合は5原子%以下が好ましい。

## 【0029】

本発明のNi基金属ガラス合金は、熔融状態から公知の単ロール法、双ロール法、回転液中紡糸法、アトマイズ法などの種々の方法で冷却固化させ、薄帯状、フィラメント状、粉粒体状の非晶質固体である板状とすることができる。

## 【 0 0 3 0 】

本発明のNi基金属ガラス合金は大きな非晶質形成能を有するため、上述の公知の製造方法のみならず、熔融金属を金型に充填鑄造することにより任意の形状の金属ガラス合金を得ることもできる。例えば、代表的な金型鑄造法においては、合金を石英管中でアルゴン雰囲気中に溶融した後、熔融金属を $0.5 \sim 1.5 \text{ kg} \cdot \text{f} / \text{cm}^2$ の噴出圧で銅製などの金型内に充填凝固させることで鑄造体としての金属ガラス合金を得ることができる。さらに、ダイカストキャスティング法及びスクイズキャスティング法などの製造方法を適用することもできる。

## 【 0 0 3 1 】

本発明におけるNi基金属ガラス合金では、その組成範囲において、 $0.2 \text{ mm}^2$ 以上の断面積を有する線状の金属ガラス合金や、 $0.1 \text{ mm}$ 以上の厚さを有する板状の金属ガラス合金が容易に得られた。金属元素より構成される合金は非晶質化することにより一般にその機械的性質が向上するが、本発明のNi基金属ガラス合金においては、塊状試料で $2700 \text{ MPa}$ を超える圧縮破壊強度を持つものが容易に得られ、塑性伸びをも示した。塊状の金属ガラス合金の圧縮破壊強度は、具体的には断面積が $0.2 \text{ mm}^2$ 以上の場合、 $2700 \text{ MPa}$ 以上である。

10

## 【 0 0 3 2 】

本発明の金属ガラス合金が棒状である場合、非晶質相の体積比率( $V_f - \text{amo.}$ )は、DSCを用いて結晶化の際の発熱量を測定し、完全非晶質化した厚さ約 $20 \mu\text{m}$ の薄帯試料との比較により評価することができる。この場合、体積比率を90%以上とすることができる。

20

## 【 実施例 1 】

## 【 0 0 3 3 】

原料合金をアーク溶解法で溶融状態とし、単ロール液体急冷法により実施例1の薄帯試料を作製した。具体的には $\text{Ni}_{62.5} \text{Zr}_{17.5} \text{Nb}_{15} \text{Al}_5$ の原料合金を石英管中でアルゴン雰囲気中において $1300 \sim 1600 \text{ K}$ の温度で再溶融した後、熔融金属を $0.2 \sim 0.5 \text{ kg} \cdot \text{f} / \text{cm}^2$ の噴出圧で銅製ロールの表面に噴射することで薄帯試料を作製した。このとき、ロールの回転速度を $35 \text{ m} / \text{秒}$ とした。

## 【 0 0 3 4 】

作製した薄帯試料の厚みは約 $20 \mu\text{m}$ であった。作製した薄帯試料のガラス遷移温度 $T_g$ 、結晶化開始温度 $T_x$ を示差走査熱量計(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社、DSC6310)で測定した。ガラス遷移温度 $T_g$ は $848 \text{ K}$ であり、結晶化開始温度 $T_x$ は $905 \text{ K}$ であった。これらの値より過冷却液体領域を算出すると、 $57 \text{ K}$ であった。液相線温度 $T_l$ を示差熱分析器(ティー・エイ・インスツルメント社、STDQ600)で測定した。液相線温度 $T_l$ は $1447 \text{ K}$ であった。この測定結果から算出すると、換算ガラス化温度 $T_g / T_l$ は $0.586$ であり、値は $0.394$ であった。

30

## 【 実施例 2 】

## 【 0 0 3 5 】

原料合金を $\text{Ni}_{60} \text{Zr}_{17.5} \text{Nb}_{17.5} \text{Al}_5$ とした点を除いて、実施例1と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度 $T_g$ は $853 \text{ K}$ 、結晶化開始温度 $T_x$ は $894 \text{ K}$ 、過冷却液体領域は $41 \text{ K}$ であった。換算ガラス化温度 $T_g / T_l$ は $0.616$ 、値は $0.400$ であった。

40

## 【 実施例 3 】

## 【 0 0 3 6 】

原料合金を $\text{Ni}_{60} \text{Zr}_{22.5} \text{Nb}_{12.5} \text{Al}_5$ とした点を除いて、実施例1と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度 $T_g$ は $836 \text{ K}$ 、結晶化開始温度 $T_x$ は $902 \text{ K}$ 、過冷却液体領域は $66 \text{ K}$ であった。換算ガラス化温度 $T_g / T_l$ は $0.609$ 、値は $0.409$ であった。

## 【 実施例 4 】

## 【 0 0 3 7 】

50

原料合金を  $Ni_{55}Zr_{25}Nb_{10}Al_{10}$  とした点を除いて、実施例 1 と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度  $T_g$  は 830 K、結晶化開始温度  $T_x$  は 871 K、過冷却液体領域は 41 K であった。換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  は 0.593、値は 0.391 であった。

【実施例 5】

【0038】

原料合金を  $Ni_{62.5}Zr_{17.5}Nb_{17.5}Al_{2.5}$  とした点を除いて、実施例 1 と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度  $T_g$  は 849 K、結晶化開始温度  $T_x$  は 911 K、過冷却液体領域は 62 K であった。換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  は 0.600、値は 0.402 であった。

10

【実施例 6】

【0039】

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{30}Nb_5Al_5$  とした点を除いて、実施例 1 と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度  $T_g$  は 820 K、結晶化開始温度  $T_x$  は 877 K、過冷却液体領域は 57 K であった。換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  は 0.598、値は 0.400 であった。

【実施例 7】

【0040】

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{20}Nb_{17.5}Al_{2.5}$  とした点を除いて、実施例 1 と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度  $T_g$  は 841 K、結晶化開始温度  $T_x$  は 891 K、過冷却液体領域は 50 K であった。換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  は 0.604、値は 0.399 であった。

20

【実施例 8】

【0041】

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{20}Nb_{15}Al_5$  とした点を除いて、実施例 1 と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度  $T_g$  は 842 K、結晶化開始温度  $T_x$  は 896 K、過冷却液体領域は 54 K であった。換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  は 0.611、値は 0.403 であった。

【実施例 9】

【0042】

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{20}Nb_{12.5}Al_{7.5}$  とした点を除いて、実施例 1 と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度  $T_g$  は 843 K、結晶化開始温度  $T_x$  は 894 K、過冷却液体領域は 51 K であった。換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  は 0.577、値は 0.388 であった。

30

【実施例 10】

【0043】

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{15}Ti_{10}Nb_{10}Al_5$  とした点を除いて、実施例 1 と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度  $T_g$  は 833 K、結晶化開始温度  $T_x$  は 888 K、過冷却液体領域は 55 K であった。換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  は 0.595、値は 0.397 であった。

40

【実施例 11】

【0044】

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{10}Ti_{10}Nb_{15}Al_5$  とした点を除いて、実施例 1 と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度  $T_g$  は 836 K、結晶化開始温度  $T_x$  は 891 K、過冷却液体領域は 55 K であった。換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  は 0.593、値は 0.397 であった。

【実施例 12】

【0045】

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{25}Nb_{10}Al_5$  とした点を除いて、実施例 1 と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度  $T_g$  は 830 K、結晶化開始温度  $T_x$  は

50

902 K、過冷却液体領域は72 Kであった。換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  は0.605、値は0.409であった。

【実施例13】

【0046】

原料合金を  $Ni_{5.1}Co_6Cu_3Zr_{2.0}Nb_{1.5}Al_5$  とした点を除いて、実施例1と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度  $T_g$  は836 K、結晶化開始温度  $T_x$  は891 K、過冷却液体領域は55 Kであった。換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  は0.570、値は0.0385であった。

【実施例14】

【0047】

10  
先ず母合金をアーク溶解法で作製し、その後で銅製の金型を用いた金型鑄造法により棒状合金を作製した。具体的には、 $Ni_{62.5}Zr_{17.5}Nb_{1.5}Al_5$  の母合金を1300~1600 Kの温度で再熔融し、アルゴン雰囲気中にある銅製鑄型に石英製ノズルで噴射することで、直径1 mmの棒状試料を作製した。

【0048】

作製した棒状試料の非晶質化をX線回折法により確認した。この試料中に含まれる非晶質相の体積比率 (Vf - amo.) は、DSCを用いて結晶化の際の発熱量を完全非晶質化した厚さ約20  $\mu$ mの薄帯試料との比較により評価したところ、体積比率は100であった。

【0049】

20  
作製した棒状試料のガラス遷移温度  $T_g$ 、結晶化開始温度  $T_x$ 、過冷却液体領域 ( $T_x - T_g$ )、液相線温度  $T_l$ 、換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  の値 (以下、ガラス特性と呼ぶ) を測定したところ、合金組成が同一の実施例1の薄帯試料と同じ値が得られた。

【0050】

また、棒状試料を試験片として圧縮試験及び硬度試験を行った。

インストロン型試験機 (インストロン4204) を用いて円柱状の試験片を上下から挟んで一軸方向に加圧して圧縮試験を行い、圧縮破壊強度  $\sigma_f$  を評価したところ、圧縮破壊強度は2900 MPaであった。このとき試験片は直径1 mmで長さ2 mmであった。ビッカース試験機 (明石製作所製) を用いて試験片の硬度試験を行った。測定条件は、荷重25 g、荷重時間15秒とした。試験片のビッカース硬度は780であった。

【実施例15】

【0051】

原料合金を  $Ni_{6.0}Zr_{17.5}Nb_{17.5}Al_5$  とした点を除いて、実施例14と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化をX線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の実施例2の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率 (Vf - amo.) は100であった。圧縮破壊強度は2930 MPaであり、ビッカース硬度は790であった。

【実施例16】

【0052】

40  
原料合金を  $Ni_{6.0}Zr_{22.5}Nb_{12.5}Al_5$  とした点を除いて、実施例14と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化をX線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の実施例3の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率 (Vf - amo.) は、100であった。圧縮破壊強度は2850 MPaであり、ビッカース硬度は765であった。

【実施例17】

【0053】

原料合金を  $Ni_{5.5}Zr_{2.5}Nb_{1.0}Al_{1.0}$  とした点を除いて、実施例14と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化をX線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の実施例4の薄帯試料と同

10

20

30

40

50

じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率 (V f - a m o . ) は 1 0 0 であった。圧縮破壊強度は 2 7 8 0 M P a であり、ビッカース硬度は 7 5 0 であった。

【実施例 1 8】

【 0 0 5 4】

原料合金を  $Ni_{62.5}Zr_{17.5}Nb_{17.5}Al_{2.5}$  とした点を除いて、実施例 1 4 と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化を X 線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の実施例 5 の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率 (V f - a m o . ) は 1 0 0 であった。圧縮破壊強度は 2 8 7 0 M P a であり、ビッカース硬度は 7 8 0 であった。

10

【実施例 1 9】

【 0 0 5 5】

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{30}Nb_5Al_5$  とした点を除いて、実施例 1 4 と同様に棒状試料を作製し測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化を X 線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の実施例 6 の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率 (V f - a m o . ) は 1 0 0 であった。圧縮破壊強度は 2 7 8 0 M P a であり、ビッカース硬度は 7 4 5 であった。

【実施例 2 0】

【 0 0 5 6】

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{20}Nb_{17.5}Al_{2.5}$  とした点を除いて、実施例 1 4 と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化を X 線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の実施例 7 の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率 (V f - a m o . ) は 1 0 0 であった。圧縮破壊強度は 2 8 4 0 M P a であり、ビッカース硬度は 7 6 6 であった。

20

【実施例 2 1】

【 0 0 5 7】

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{20}Nb_{15}Al_5$  とした点を除いて、実施例 1 4 と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化を X 線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の実施例 8 の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率 (V f - a m o . ) は 1 0 0 であった。圧縮破壊強度は 2 9 0 0 M P a であり、ビッカース硬度は 7 8 0 であった。

30

【実施例 2 2】

【 0 0 5 8】

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{20}Nb_{12.5}Al_{7.5}$  とした点を除いて、実施例 1 4 と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化を X 線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の実施例 9 の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率 (V f - a m o . ) は 1 0 0 であった。圧縮破壊強度は 2 9 3 0 M P a であり、ビッカース硬度は 7 8 9 であった。

【実施例 2 3】

【 0 0 5 9】

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{15}Ti_{10}Nb_{10}Al_5$  とした点を除いて、実施例 1 4 と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化を X 線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の実施例 1 0 の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率 (V f - a m o . ) は 1 0 0 であった。圧縮破壊強度は 2 7 8 0 M P a であり、ビッカース硬度は 7 5 0 であった。

40

【実施例 2 4】

【 0 0 6 0】

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{10}Ti_{10}Nb_{15}Al_5$  とした点を除いて、実施例 1 4 と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化を X 線回折法

50

により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の実施例 11 の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率 (Vf - amo.) は 100 であった。圧縮破壊強度は 2950 MPa であり、ビッカース硬度は 795 であった。

【実施例 25】

【0061】

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{25}Nb_{10}Al_5$  とした点を除いて、実施例 14 と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化を X 線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の実施例 12 の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率 (Vf - amo.) は 100 であった。圧縮破壊強度は 2800 MPa であり、ビッカース硬度は 753 であった。

10

【実施例 26】

【0062】

原料合金を  $Ni_{51}Co_6Cu_3Zr_{20}Nb_{15}Al_5$  とした点を除いて、実施例 14 と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化を X 線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の実施例 13 の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率 (Vf - amo.) は 100 であった。圧縮破壊強度は 3010 MPa であり、ビッカース硬度は 817 であった。

【0063】

20

次に比較例を示す。

(比較例 1)

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{35}Al_5$  とした点を除いて、実施例 1 と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度  $T_g$  は 809 K、結晶化開始温度  $T_x$  は 843 K、過冷却液体領域は 34 K であった。換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  は 0.597、値は 0.30 であった。

【0064】

(比較例 2)

原料合金を  $Ni_{65}Zr_{25}Nb_{10}$  とした点を除いて、実施例 1 と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度  $T_g$  は 855 K、結晶化開始温度  $T_x$  は 887 K、過冷却液体領域は 32 K であった。換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  は 0.594、値は 0.386 であった。

30

【0065】

(比較例 3)

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{10}Nb_{25}Al_5$  とした点を除いて、実施例 1 と同様に薄帯試料を作製し測定評価を行った。ガラス遷移温度  $T_g$  は 873 K、結晶化開始温度  $T_x$  は 900 K、過冷却液体領域は 27 K であった。換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  は 0.616、値は 0.393 であった。

【0066】

(比較例 4)

原料合金を  $Ni_{50}Zr_{35}Nb_{10}Al_5$  とした点を除いて、実施例 2 と同様に薄帯試料を作製し、測定評価を行った。ガラス遷移温度  $T_g$  は 791 K、結晶化開始温度  $T_x$  は 818 K、過冷却液体領域は 27 K であった。換算ガラス化温度  $T_g / T_l$  は 0.539、値は 0.362 であった。

40

【0067】

(比較例 5)

原料合金を  $Ni_{60}Zr_{35}Al_5$  とした点を除いて、実施例 14 と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化を X 線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の比較例 1 の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率 (Vf - amo.) は 100 であった。圧縮

50

破壊強度は2740MPaであり、ビッカース硬度は739であった。

【0068】

(比較例6)

原料合金を $Ni_{65}Zr_{25}Nb_{10}$ とした点を除いて、実施例14と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化をX線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の比較例2の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率(Vf-amo.)は100であった。圧縮破壊強度は2950MPaであった。

【0069】

(比較例7)

原料合金を $Ni_{60}Zr_{10}Nb_{25}Al_5$ とした点を除いて、実施例14と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化をX線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の比較例3の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率(Vf-amo.)は100であった。圧縮破壊強度は3000MPaであり、ビッカース硬度は790であった。

【0070】

(比較例8)

原料合金を $Ni_{50}Zr_{35}Nb_{10}Al_5$ とした点を除いて、実施例14と同様に棒状試料を作製し、測定評価を行った。作製した棒状試料の非晶質化をX線回折法により確認した。作製した棒状試料のガラス特性は、合金組成が同一の比較例4の薄帯試料と同じ値が得られた。試料中に含まれる非晶質相の体積比率(Vf-amo.)は20であった。

【0071】

表1は実施例1~13及び比較例1~4の結果を纏めたものであり、表2は実施例14~26及び比較例5~8を纏めたものである。表1及び表2から明らかなように、何れの実施例で作製した組成のガラス合金でも、過冷却液体領域が40K以上であり、換算ガラス化温度が0.57以上であり、かつ値が0.385以上であり、直径1mmから3mmの金属ガラス合金棒が容易に得られた。

10

20

【表 1】

	合金組成 (原子%)	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$T_x - T_g$ (K)	$T_g/T_l$	$\gamma$ 値 $T_x/(T_g+T_l)$	$V_f$ - Amo.	$\sigma_f$ (MPa)	Hv
実施例 1	$Ni_{82.5}Zr_{17.5}Nb_{15}Al_5$	848	905	57	0.586	0.394	100	2900	780
実施例 2	$Ni_{80}Zr_{17.5}Nb_{17.5}Al_5$	853	894	41	0.616	0.400	100	2930	790
実施例 3	$Ni_{80}Zr_{22.5}Nb_{12.5}Al_5$	836	902	66	0.609	0.409	100	2850	765
実施例 4	$Ni_{55}Zr_{25}Nb_{10}Al_{10}$	830	871	41	0.593	0.391	100	2780	750
実施例 5	$Ni_{82.5}Zr_{17.5}Nb_{17.5}Al_{2.5}$	849	911	62	0.600	0.402	100	2870	780
実施例 6	$Ni_{80}Zr_{30}Nb_5Al_5$	820	877	57	0.598	0.400	100	2780	745
実施例 7	$Ni_{80}Zr_{20}Nb_{17.5}Al_{2.5}$	841	891	50	0.604	0.399	100	2840	766
実施例 8	$Ni_{80}Zr_{20}Nb_{15}Al_5$	842	896	54	0.611	0.403	100	2900	780
実施例 9	$Ni_{80}Zr_{20}Nb_{12.5}Al_{7.5}$	843	894	51	0.577	0.388	100	2930	789
実施例 10	$Ni_{80}Zr_{15}Ti_{10}Nb_{10}Al_5$	833	888	55	0.595	0.397	100	2780	750
実施例 11	$Ni_{80}Zr_{10}Ti_{10}Nb_{15}Al_5$	836	891	55	0.593	0.397	100	2950	795
実施例 12	$Ni_{80}Zr_{25}Nb_{10}Al_5$	830	902	72	0.605	0.409	100	2800	753
実施例 13	$Ni_{51}Co_6Cu_3Zr_{20}Nb_{15}Al_5$	836	891	55	0.570	0.385	100	3010	817
比較例 1	$Ni_{80}Zr_{35}Al_5$	809	843	34	0.597	0.390	100	2740	739
比較例 2	$Ni_{65}Zr_{25}Nb_{10}$	855	887	32	0.594	0.386	100	2950	—
比較例 3	$Ni_{80}Zr_{10}Nb_{25}Al_5$	873	900	27	0.616	0.393	100	3000	790
比較例 4	$Ni_{50}Zr_{35}Nb_{10}Al_5$	791	818	27	0.539	0.362	20	—	—

10

20

【表 2】

	合金組成 (原子%)	V <sub>f</sub> -Amo.	σ <sub>f</sub> (MPa)	Hv
実施例 14	Ni <sub>62.5</sub> Zr <sub>17.5</sub> Nb <sub>15</sub> Al <sub>5</sub>	100	2900	780
実施例 15	Ni <sub>60</sub> Zr <sub>17.5</sub> Nb <sub>17.5</sub> Al <sub>5</sub>	100	2930	790
実施例 16	Ni <sub>60</sub> Zr <sub>22.5</sub> Nb <sub>12.5</sub> Al <sub>5</sub>	100	2850	765
実施例 17	Ni <sub>55</sub> Zr <sub>25</sub> Nb <sub>10</sub> Al <sub>10</sub>	100	2780	750
実施例 18	Ni <sub>62.5</sub> Zr <sub>17.5</sub> Nb <sub>17.5</sub> Al <sub>2.5</sub>	100	2870	780
実施例 19	Ni <sub>60</sub> Zr <sub>30</sub> Nb <sub>5</sub> Al <sub>5</sub>	100	2780	745
実施例 20	Ni <sub>60</sub> Zr <sub>20</sub> Nb <sub>17.5</sub> Al <sub>2.5</sub>	100	2840	766
実施例 21	Ni <sub>60</sub> Zr <sub>20</sub> Nb <sub>15</sub> Al <sub>5</sub>	100	2900	780
実施例 22	Ni <sub>60</sub> Zr <sub>20</sub> Nb <sub>12.5</sub> Al <sub>7.5</sub>	100	2930	789
実施例 23	Ni <sub>60</sub> Zr <sub>15</sub> Ti <sub>10</sub> Nb <sub>10</sub> Al <sub>5</sub>	100	2780	750
実施例 24	Ni <sub>60</sub> Zr <sub>10</sub> Ti <sub>10</sub> Nb <sub>15</sub> Al <sub>5</sub>	100	2950	795
実施例 25	Ni <sub>60</sub> Zr <sub>25</sub> Nb <sub>10</sub> Al <sub>5</sub>	100	2800	753
実施例 26	Ni <sub>51</sub> Co <sub>6</sub> Cu <sub>3</sub> Zr <sub>20</sub> Nb <sub>15</sub> Al <sub>5</sub>	100	3010	817
比較例 5	Ni <sub>60</sub> Zr <sub>35</sub> Al <sub>5</sub>	100	2740	739
比較例 6	Ni <sub>65</sub> Zr <sub>25</sub> Nb <sub>10</sub>	100	2950	—
比較例 7	Ni <sub>60</sub> Zr <sub>10</sub> Nb <sub>25</sub> Al <sub>5</sub>	100	3000	790
比較例 8	Ni <sub>50</sub> Zr <sub>35</sub> Nb <sub>10</sub> Al <sub>5</sub>	20	—	—

## 【0072】

図1は、Ni-Zr-Nb-Al系合金からなる金属ガラスのDSC曲線を示す図であり、縦軸は熱量、横軸は温度(K)である。なお、通常のDSC曲線で相転移が起きる現象を調べる際には発熱反応が観測されるのに対し、金属ガラスでは吸熱反応が生起する過冷却液体領域を意識して、縦軸の下向き矢印で吸熱と表現している。

図1から、Ni<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>Nb<sub>15</sub>Al<sub>5</sub>(実施例8)、Ni<sub>60</sub>Zr<sub>25</sub>Nb<sub>10</sub>Al<sub>5</sub>(実施例12)の何れも、830K、842Kでガラス遷移温度T<sub>g</sub>となり、896K、902Kで結晶化開始温度となる。

## 【0073】

図2は、実施例8のNi<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>Nb<sub>15</sub>Al<sub>5</sub>系合金におけるX線回折強度を示す図で、縦軸はX線回折強度、横軸は角度(°)、即ち、X線の原子面への入射角の2倍に相当する角度である。図2から、実施例8の金属ガラスでは40~42°にX線回折強度のピークがあるが、直径が大きくなるに従いピーク強度が大きくなることが分かった。

## 【0074】

これに対し、比較例1及び比較例5のNi<sub>60</sub>Zr<sub>35</sub>Al<sub>5</sub>系合金では基幹元素Nbを含有しておらず、何れも過冷却液体領域が40K未満になり、大きなガラス形成能を持っておらず、実施例1~13のような厚い薄帯状や実施例14~26のような直径の大きな棒状の金属ガラスが得られなかった。

## 【0075】

比較例2及び比較例6のNi<sub>65</sub>Zr<sub>25</sub>Nb<sub>10</sub>系合金では実施例の基幹元素であるAlを含有しておらず、何れも過冷却液体領域が40K未満になり、大きなガラス形成能を持っておらず、実施例1~13のような厚い薄帯状や実施例14~26のような直径の大きな棒状の金属ガラスが得られなかった。

## 【0076】

比較例3及び比較例7の $Ni_{60}Zr_{10}Nb_{25}Al_5$ 系合金では、Zr量は10%以下であるので、過冷却液体域が40K未満になり、大きなガラス形成能を持っておらず、実施例1~13のような厚い薄帯状や実施例14~26の直径の大きな棒状の金属ガラスが得られなかった。

## 【0077】

比較例4及び比較例8の $Ni_{50}Zr_{35}Nb_{10}Al_5$ 系合金では、Zr量が25%以上含有されているので、過冷却液体域が40K未満になり、大きなガラス形成能を持っておらず、実施例1~13のような厚い薄帯状や実施例14~26のような直径の大きな棒状の金属ガラスが得られなかった。

10

## 【0078】

表2から分かるように、実施例14~26の何れの金属ガラス合金でも、圧縮破断強度が2700MPa以上であり、ビッカース硬度が700以上であった。

## 【0079】

図3は、実施例21の $Ni_{60}Zr_{20}Nb_{15}Al_5$ 系合金の圧縮試験における応力-歪み曲線の測定例である。縦軸は応力(MPa)、横軸は歪みである。図に示す直線は負荷時の応力である。試料は直径2mmの棒状で、最大応力は2900MPaであった。図3から明らかのように、歪みが増加すると応力が増加している直線領域では弾性変形領域であり、この直線の傾きから求めたヤング率Eは152GPaであった。歪み(L/L)が0.02以上では応力がほとんど変化しない塑性領域であり、この塑性領域が比較的広いことから延性がよいことが分かった。また、図から除荷時の応力が0となる歪み、所謂塑性歪が約2.5%であることが分かる。

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0080】

本発明のNi基金属ガラス合金は、強度と耐磨耗性が要求される小型精密機器部品及び耐食性が要求される配管、燃料電池用メタルセパレータなどに適用される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0081】

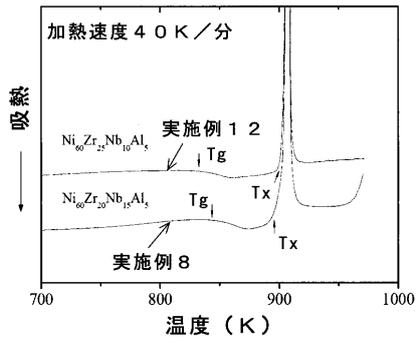
【図1】Ni-Zr-Nb-Al系合金からなる金属ガラスのDSC曲線を示す図である。

30

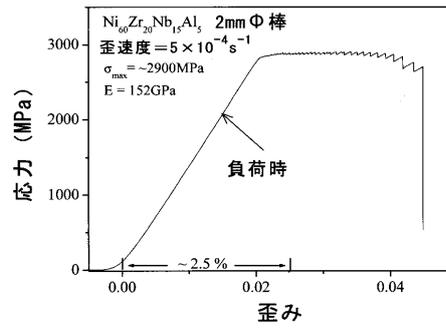
【図2】実施例8の $Ni_{60}Zr_{20}Nb_{15}Al_5$ 系合金におけるX線回折強度を示す図である。

【図3】実施例21の $Ni_{60}Zr_{20}Nb_{15}Al_5$ 系合金の圧縮試験における応力-歪み曲線の測定例である。

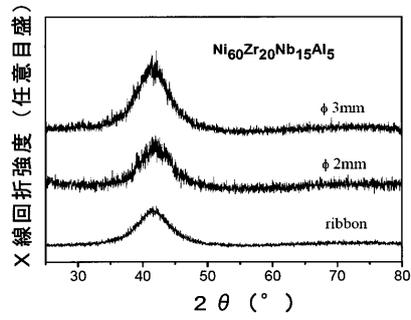
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 羌 建兵

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1-1 東北大学 金属材料研究所内

審査官 岸 智之

(56)参考文献 特開2007-005120(JP,A)

J.H.Na , W.T.Kim , D.H.Kim , S.Yi , Bulk metallic glass formation in Ni-Zr-Nb-Al alloy systems , Materials Letters , Elsevier , 2004年 , Vol.58 , p.779-p.782

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C22C 45/04

JSTPlus / JMEDPlus / JST7580 (JDreamIII)