

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 C 16/00 (2006.01)

C 2 2 C 16/00

C 2 2 C 45/10 (2006.01)

C 2 2 C 45/10

請求項の数2 (全6頁)

(21)出願番号 特願平10-310108  
 (22)出願日 平成10年10月30日(1998.10.30)  
 (65)公開番号 特開2000-129378(P2000-129378A)  
 (43)公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)  
 審査請求日 平成15年2月21日(2003.2.21)

(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4丁目1番8号  
 (74)代理人 100108671  
 弁理士 西 義之  
 (72)発明者 井上 明久  
 仙台市青葉区川内元支倉35川内住宅11  
 - 806  
 (72)発明者 張 涛  
 仙台市太白区金剛沢3-17-30

審査官 河野 一夫

(56)参考文献 米国特許第05735975 ( U S , A )

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高強度・高靱性Zr系非晶質合金

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

式： $Zr - Al_a - Ni_b - Cu_c - M_d$  [式中、Mは、Ti、Nb、Pdよりなる群から選択される1種または2種以上の元素であり、a、b、cおよびdは、それぞれ原子%を表し、 $5 < a < 10$ 、 $30 < b + c < 50$ 、 $\frac{1}{9} < b / c < \frac{1}{3}$ 、 $0 < d < 4$  (MがTi又はNbのとき)又は $0 < d < 7$  (MがPdのとき)を満足し、残部は、Zrおよび不可避な不純物よりなる]で示される組成を有し、非晶質相を体積分率で90%以上含み、引張強さ1800MPa以上、抗折強さ2500MPa以上、シャルピー衝撃値100kJ/m<sup>2</sup>以上、破壊靱性値50MPa・m<sup>1/2</sup>以上の機械的性質を有することを特徴とするZr系非晶質合金。

【請求項2】

100以上の過冷却液体領域[結晶化開始温度とガラス遷移温度の差で示される]を示す非晶質形成能に優れた、厚さ1mm以上の請求項1記載のZr系非晶質合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、大きな非晶質形成能と強度・靱性に優れたZr系非晶質合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

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、粉粒体状等、種々の形状を有する非晶質金属材料が得られることはよく知られている。非晶質合金薄帯は、大きな冷却速度の得られる単ロール法、双ロール法、回転液中紡糸法等の方法によって容易に製造できるので、これまでに、Fe系、Ni系、Co系、Pd系、Cu系、Zr系あるいはTi系合金について数多くの非晶質合金が得られており、高耐食性、高強度等の非晶質合金特有の性質が明らかにされている。なかでも、Zr系非晶質合金は、他の非晶質合金に比べ格段に優れた非晶質形成能を有する新しいタイプの非晶質合金として構造材料、医用材料、化学材料等の分野への応用が期待されている。

#### 【 0 0 0 3 】

しかし、前記した製造方法によって得られる非晶質合金は、薄帯や細線に限られており、それらを用いて最終製品形状へ加工することは困難なことから、工業的にみてその用途がかなり限定されていた。

10

#### 【 0 0 0 4 】

一方、非晶質合金を加熱すると、特定の合金系では結晶化する前に過冷却液体状態に遷移し、急激な粘性低下を示すことが知られている。例えば、Zr系非晶質合金では、毎分40の加熱速度で、結晶化までに最大120程度の間、過冷却液体領域として存在できることが報告されている [ Mater. Trans., JIM, Vol.32(1991)1005 項参照 ]。

#### 【 0 0 0 5 】

このような過冷却液体状態では、合金の粘性が低下しているために閉塞鍛造等の方法により任意形状の非晶質合金成形体を作製することが可能であり、非晶質合金からなる歯車なども作製されている [ 日刊工業新聞1992年11月12日参照 ]。したがって、広い過冷却液体領域を有する非晶質合金は、優れた加工性を備えていると言える。このような過冷却液体領域を有する非晶質合金の中でも、このZr - Al - Ni - Cu非晶質合金は、100以上の過冷却液体領域の温度幅を有し、耐食性に優れるなど実用性の高い非晶質合金とされていた [ 特公平07 - 122120号公報 ]。

20

#### 【 0 0 0 6 】

さらに、これらの非晶質合金の非晶質形成能と製造方法の改善が行われ、100以上の過冷却液体領域と5mmを超える厚みを兼ね備えた大寸法Zr系非晶質合金が開発され [ 特開平08 - 74010号公報 ]、公知となっている。また、非晶質合金においては、製造方法からの機械的性質改善方法は試みられている [ 特願平10 - 210414、特願平10 - 210415、特願平10 - 210416 ] もの、上述のZr系非晶質合金は、構造用材料として十分な機械的性質を有していなかった。

30

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【 発明が解決しようとする課題 】

前述したZr系非晶質合金は、100以上の過冷却液体領域により大きな非晶質形成能と比較的良好な高強度特性を兼ね備えてはいるものの、製造方法による機械的性質改善のみであり、合金組成面からの改善はなされていなかった。

#### 【 0 0 0 8 】

##### 【 課題を解決するための手段 】

そこで、本発明者らは、上述の課題を解決するために、過冷却液体領域の温度幅を損なわずに高強度・高靱性が改善され、工業材料への応用が可能になる寸法を実現できる非晶質形成能を兼ね備えたZr系非晶質合金材料を提供することを目的として、最適合金組成について鋭意研究した結果、特定の組成を有するZr - Al - Ni - Cu - M系に特定量のM元素 [ M : Ti、NbおよびPdよりなる群から選択される1種または2種以上の元素 ] を添加した合金を熔融し、液体状態から急冷固化させることにより、強度・高靱性と大きな非晶質形成能を兼ね備えたZr系非晶質合金が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

#### 【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、式：Zr - Al<sub>a</sub> - Ni<sub>b</sub> - Cu<sub>c</sub> - M<sub>d</sub> [ 式中、Mは、Ti、Nb、Pdよりなる群から選択される1種または2種以上の元素であり、a、b、cお

50

よび  $d$  は、それぞれ原子%を表し、 $50 - a - 10 - 30 - b + c - 50$ 、 $1/9 - b/c - 1/3$ 、 $0 < d \leq 4$  (  $M$  が  $Ti$  又は  $Nb$  のとき ) 又は  $0 < d \leq 7$  (  $M$  が  $Pd$  のとき ) を満足し、残部は、 $Zr$  および不可避な不純物よりなる ] で示される組成を有し、非晶質相を体積分率で 90% 以上含み、引張強さ 1800 MPa 以上、抗折強さ 2500 MPa 以上、シャルピー衝撃値  $100 \text{ kJ/m}^2$  以上、破壊靱性値  $50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  以上の機械的性質を有することを特徴とする  $Zr$  系非晶質合金を提供するものである。

【 0 0 1 0 】

なお、本明細書中の「過冷却液体領域」とは、毎分 40 の加熱速度で示差走査熱量分析を行うことにより得られるガラス遷移温度と結晶化温度の差で定義されるものである。「過冷却液体領域」は、結晶化に対する抵抗力、すなわち、非晶質の安定性を示す数値である。本発明の合金は、100 以上の過冷却液体領域を有する。

10

【 0 0 1 1 】

以下に本発明の好ましい実施態様を説明する。

【 0 0 1 2 】

本発明の  $Zr$  系非晶質合金において、 $Ni$  および  $Cu$  は、非晶質相を形成せしめる主たる元素で、 $Ni$  および  $Cu$  の含有量の和は、30 原子%以上 50 原子%以下である。この含有量の和が 30 原子%未満および 50 原子%超では、冷却速度の大きな単ロール法では非晶質相が得られても、冷却速度の小さな金型鑄造法で非晶質相は形成しなくなる。さらに、 $Ni$  対  $Cu$  の含有量の比  $b/c$  を  $1/3$  以下と規定した。この比により非晶質の原子構造が稠密無秩序充填化され、最も非晶質形成能が大きくなる。

20

【 0 0 1 3 】

また、 $Al$  は、本発明の  $Zr$  系非晶質合金において非晶質形成能を大幅に高める元素で、この含有量は、5 原子%以上 10 原子%以下である。 $Al$  の含有量が 5 原子%未満 10 原子%超では、却って非晶質形成能が低下する。

【 0 0 1 4 】

$M$  は、 $Ti$ 、 $Nb$ 、 $Pd$  よりなる群から選択される 1 種または 2 種以上の元素であり、さらに合金原子構造の稠密無秩序充填化を促進するとともに原子間の結合力を効果的に強化する。この結果、非晶質形成能の大きな  $Zr$  系非晶質合金に高強度・高靱性を与える。この元素群の含有量は、0 原子%超 7 原子%以下であり、さらに好ましくは、 $Ti$  および  $Nb$  は、4 原子%以下、 $Pd$  は、7 原子%以下である。それぞれの  $M$  元素の含有量が規定した原子%超では、原子間の結合力が強化されすぎて、 $Zr$  または  $Al$  との化合物相を形成する。この化合物相が存在することで非晶質相との界面に構造的な不連続が起こり脆弱化するため、所望の高強度・高靱性が得られない。

30

【 0 0 1 5 】

本発明の  $Zr$  系非晶質合金は、熔融状態から単ロール法、双ロール法、回転液中紡糸法、アトマイズ法等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を容易に得ることができる。また、本発明の合金は、大幅な非晶質形成能の改善がなされているため、好ましくは、溶融合金を金型に充填鑄造することにより任意の形状の非晶質合金棒ならびに板を容易に得ることもできる。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  $Ar$  雰囲気中で熔融した後、溶融合金を噴出圧  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  以上で銅製の金型内に充填凝固させることにより非晶質合金塊を得ることができる。さらに、本発明の  $Zr$  系非晶質合金は、従来の  $Zr$  系非晶質合金に比べて合金組成の最適化が図られており、大きな非晶質形成能と高強度・高靱性が得られる。

40

【 0 0 1 6 】

【 実施例 】

以下、本発明の実施例について説明する。

【 0 0 1 7 】

表 1 に示す合金組成からなる材料 ( 実施例 1 ~ 14、比較例 1 ~ 8 ) について、金型鑄造法により直径 5 mm、長さ 50 mm の丸棒状試料を作製した。丸棒状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 (  $DSC$  ) により測定した。これ

50

らの値より過冷却液体領域 ( $T_x - T_g$ ) を算出した。この丸棒状試料中に含まれる非晶質相の体積分率 ( $V_f$ ) は、DSCを用いて丸棒状試料の結晶化の際の発熱量を完全非晶質化した単ロール箔帯との比較により評価した。また、丸棒状試料について、引張試験、3点曲げ抗折試験、シャルピー衝撃試験を行い、引張破断強度 ( $\sigma_f$ )、抗折強さ ( $\sigma_b$ )、シャルピー衝撃値 ( $E$ )、破壊靱性値 ( $K_{Ic}$ ) をそれぞれ測定した。

【 0 0 1 8 】

【 表 1 】

	合金組成	$T_x - T_g$ (K)	$V_f$ (%)	$\sigma_f$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$E$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$K_{Ic}$ (MPa $\cdot$ m <sup>1/2</sup> )
実施例 1	Zr <sub>63</sub> Al <sub>5</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>25</sub> Ti <sub>2</sub>	104	98	1930	2840	125	54
実施例 2	Zr <sub>48.5</sub> Al <sub>7.5</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>30</sub> Ti <sub>4</sub>	110	95	2020	3010	136	63
実施例 3	Zr <sub>41</sub> Al <sub>5</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>45</sub> Ti <sub>4</sub>	108	94	1980	2990	131	60
実施例 4	Zr <sub>55.5</sub> Al <sub>7.5</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>30</sub> Nb <sub>2</sub>	112	97	1890	2700	128	57
実施例 5	Zr <sub>46</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>30</sub> Nb <sub>4</sub>	125	100	2050	3100	141	66
実施例 6	Zr <sub>40</sub> Al <sub>5</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>35</sub> Nb <sub>4</sub>	101	94	1970	2920	128	59
実施例 7	Zr <sub>55.5</sub> Al <sub>7.5</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>30</sub> Pd <sub>2</sub>	109	100	2100	3350	150	69
実施例 8	Zr <sub>50</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>25</sub> Pd <sub>4</sub>	121	100	2080	3300	144	68
実施例 9	Zr <sub>44</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>30</sub> Pd <sub>6</sub>	108	100	2210	3510	154	71
実施例 10	Zr <sub>48</sub> Al <sub>5</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>35</sub> Pd <sub>7</sub>	106	100	2130	3200	139	65
実施例 11	Zr <sub>51</sub> Al <sub>5</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>30</sub> Ti <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	115	100	2000	2990	123	54
実施例 12	Zr <sub>51</sub> Al <sub>5</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>35</sub> Ti <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub>	118	98	2080	3150	137	63
実施例 13	Zr <sub>43.5</sub> Al <sub>7.5</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>35</sub> Nb <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	113	96	2150	3220	139	63
実施例 14	Zr <sub>60</sub> Al <sub>5</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>25</sub> Ti <sub>2</sub> Nb <sub>1</sub> Pd <sub>2</sub>	112	100	1890	2840	120	51
比較例 1	Zr <sub>55</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>30</sub>	104	100	1620	1710	71	44
比較例 2	Zr <sub>42</sub> Al <sub>5</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>40</sub> Ti <sub>8</sub>	88	70	1400	1210	40	22
比較例 3	Zr <sub>42</sub> Al <sub>5</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>40</sub> Nb <sub>8</sub>	69	51	1260	1170	35	20
比較例 4	Zr <sub>42</sub> Al <sub>5</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>40</sub> Pd <sub>8</sub>	98	78	1650	1680	73	45
比較例 5	Zr <sub>54</sub> Al <sub>2</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>30</sub> Nb <sub>4</sub>	70	55	1180	990	32	18
比較例 6	Zr <sub>43.5</sub> Al <sub>12.5</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>30</sub> Ti <sub>4</sub>	43	30	670	690	19	11
比較例 7	Zr <sub>41</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>13</sub> Cu <sub>30</sub> Pd <sub>6</sub>	118	100	1720	1750	88	48
比較例 8	Zr <sub>42</sub> Al <sub>5</sub> Ni <sub>20</sub> Cu <sub>30</sub> Ti <sub>3</sub>	65	48	980	1050	36	21

表 1 より明らかなように、実施例 1 ~ 14 の金型鑄造による非晶質合金材料は、100 以上の過冷却液体領域を示すとともに、非晶質相体積分率が 90% 以上で、大きな非晶質形成能を有しており、かつ、引張強さ 1800 MPa 以上、抗折強さ 2500 MPa 以上、シャルピー衝撃値 100 kJ/m<sup>2</sup> 以上、破壊靱性値 50 MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup> 以上と優れた強度・靱性を兼備する。

【 0 0 1 9 】

これに対して、比較例 1 の合金は、直径 5 mm の金型鑄造材においても完全に非晶質化する優れた非晶質形成能を有しているものの、M 元素を全く含有しないため機械的性質に劣る。また、比較例 2、3、4 の鑄造材は、M 元素を規定の 7% を超えて含有するため、過冷却液体領域および非晶質相体積分率が 100 および 90% に満たず、機械的性質も改

善がみられない。比較例 5、6 では、Al が規定の 5 % 以上 10 % 以下を満たさないために、過冷却液体領域および非晶質相体積分率が 100 および 90 % に満たないばかりか機械的性質が極めて低い。さらに、比較例 7、8 は、ともに Ni 対 Cu の比  $b/c$  が本発明で規定した  $1/3$  超であるため機械的性質の改善がみられない。

【 0 0 2 0 】

【 発明の効果 】

以上説明したように、本発明の Zr 系非晶質合金は、100 以上の過冷却液体領域を示すとともに、引張強さ 1800 MPa 以上、抗折強さ 2500 MPa 以上、シャルピー衝撃値  $100 \text{ kJ/m}^2$  以上、破壊靱性値  $50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  以上と優れた強度・靱性を兼備する。これらのことから、大きな非晶質形成能と高強度・高靱性を兼備した実用上有用な Zr 系非晶質合金を提供することができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C22C 1/00 - 49/14