

(19)日本国特許庁 ( J P )

# (12) 公開特許公報 ( A )

(11)特許出願公開番号

## 特開2002 - 105608

( P 2 0 0 2 - 1 0 5 6 0 8 A )

(43)公開日 平成14年4月10日(2002.4.10)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C22C 45/04

識別記号

F I  
C22C 45/04

テ-マコード (参考)

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全7頁)

(21)出願番号 特願2000 - 291614( P 2000 - 291614)

(22)出願日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35川内住宅  
11 - 806

(72)発明者 張 涛

宮城県仙台市太白区金剛沢3 - 17 - 30

(74)代理人 100108671

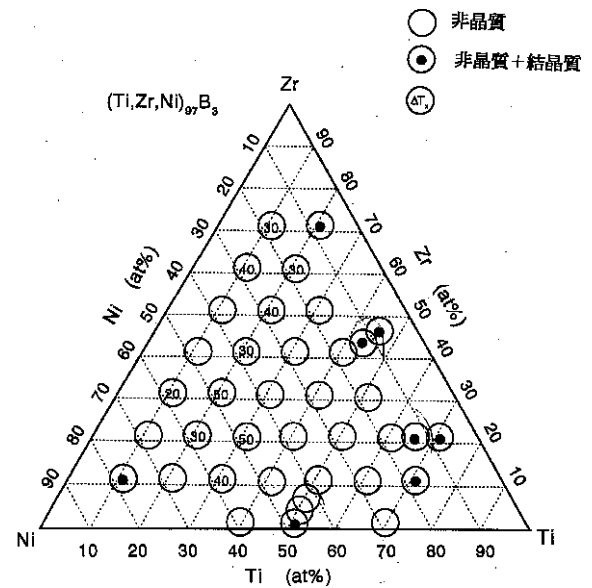
弁理士 西 義之

(54)【発明の名称】非晶質形成能に優れたNi - Ti - Zr系非晶質合金

(57)【要約】

【課題】 非晶質形成能が高く、機械的性質および化学的性質に優れたNi基非晶質合金の開発。

【構成】 式： $Ni_{100-a-b-c}Ti_aZr_bM_c$  [式中、Mは、Si、B、Snよりなる群から選択される1種または2種の元素であり、a、bおよびcは、それぞれ原子%を表し、 $15 \leq a \leq 30$ 、 $5 \leq b \leq 30$ 、 $2 \leq c \leq 7$ 、 $a+b+c \leq 60$ を満足する]で示される組成を有する非晶質相が体積百分率で50%以上のNi - Ti - Zr系非晶質合金。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式： $Ni_{100-a-b-c} Ti_a Zr_b M$

。〔式中、Mは、Si、B、Snよりなる群から選択される 1 種または 2 種の元素であり、a、b および c は、それぞれ原子%を表し、 $15 \leq a \leq 30$ 、 $5 \leq b \leq 30$ 、 $2 \leq c \leq 7$ 、 $40 \leq a+b+c \leq 60$ を満足する〕で示される組成を有する非晶質相を体積百分率で 50%以上含む Ni - Ti - 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、非晶質形成能が高く、機械的性質および化学的性質に優れた Ni - Ti - Zr 系非晶質合金に関する。

【0002】

【従来の技術】Ni 基非晶質合金では、従来、主に、磁氣的性質について着目した研究が行われてきた。これらの Ni 基非晶質合金は、Ni - 半金属 (Si, B, P, C) 系で示される組成を有し、主に単ロール法により作製されたりボン状材料で研究がなされた。

【0003】一方、本発明者らは、実使用を鑑みた大形状 Ni 基非晶質合金、言い換えれば非晶質形成能に優れた Ni 基非晶質合金に関する研究開発を進め、Ni - Si - B または Ni - Si - B - X (X = Fe, Mn, Cr, Ti, Zr, Al, V, Mo, Nb の 1 種以上) 組成の非晶質と結晶質との混相からなる合金 (特開平 5 - 70903 号公報、特開平 5 - 287470 号公報)、Ni - P - M (M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta の 1 種以上) 組成の非晶質相を体積%で 90%以上含む合金 (特開 2000 - 87197 号公報) を発明した。

【0004】また、Ti 系非晶質合金は、他の非晶質合金に比べ格段に優れた耐食性を有し、人体への悪影響も少ないため、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おり、50 以上の過冷却液体領域と 1000 MPa を超える強度を兼ね備えた Ti - Ni - Cu - (Fe, Co, Cr, Hf) 系非晶質合金が開発され、公知となっている (特開平 6 - 264199 号公報および特開平 6 - 264200 号公報)。

【0005】本発明者らは、Ti - TM 系 [TM : Fe, Co, Ni および Cu よりなる群から選択される 1 種または 2 種以上の元素] に特定量の Zr、および Al、Si、Sn および Sb 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組成からなり、実用に耐え得る強度と大きな非晶質形成能を兼ね備えた Ti 系非晶質合金を見出し、特許出願した (WO99/49095 号公報)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】Ni 系非晶質合金は、他の非晶質合金に比べて高い結晶化温度を示すため、高耐熱性を有する新しいタイプの非晶質合金として構造材

料、化学材料等の分野への応用が期待されている。また、Ti 系非晶質合金は、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。

【0007】しかしながら、従来の Ni 基非晶質合金では、単ロール法、ガスアトマイズ法によって作製できる非晶質合金は、薄帯、粉末状に形状が限られている。そのため、得られた Ni 基非晶質合金は、工業的な観点から用途に制約を受けている。

【0008】

10 【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上述の Ni 基非晶質合金の課題を解決するために、実用に耐え得る強度と実用寸法が実現できる非晶質形成能を兼ね備えた新規な非晶質合金材料を提供することを目的として鋭意研究した結果、Ti および Zr 含有量の多い Ni - Ti - Zr - 系合金組成において、上述の Ni 基非晶質合金の性能と Ti 系非晶質合金に類似の性能を具備した過冷却液体領域の大きい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。

20 【0009】すなわち、本発明は、式： $Ni_{100-a-b-c} Ti_a Zr_b M_c$  [式中、Mは、Si、B、Snよりなる群から選択される 1 種または 2 種の元素であり、a、b および c は、それぞれ原子%を表し、 $15 \leq a \leq 30$ 、 $5 \leq b \leq 30$ 、 $2 \leq c \leq 7$ 、 $40 \leq a+b+c \leq 60$ を満足する] で示される組成を有する非晶質相を体積百分率で 50%以上含む Ni - Ti - Zr 系非晶質合金である。

【0010】本発明の Ni - Ti - Zr 系非晶質合金は、30 K 以上の過冷却液体領域と 0.55 以上の換算ガラス化温度を有する。

30 【0011】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、「換算ガラス化温度」は、上述の熱量分析で得られたガラス遷移温度を合金の融点で除した数値で定義されるものである。「過冷却液体領域」は、加工性を示す数値、「換算ガラス化温度」は、非晶質化し易さを表す数値である。

40 【0012】上述の「過冷却液体領域」および「換算ガラス化温度」の規定により、本発明の Ni - Ti - Zr 系非晶質合金は、公知の Ni 基非晶質合金に比べて大幅に非晶質形成能が改善され、塊状材料の製造が可能となる。よって、本発明の合金の組成範囲においては、例えば、金型鑄造法により直径 1 mm の線状の非晶質相を体積百分率で 50%以上含む非晶質合金塊が容易に得られる。

50 【0013】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 - Ti - Zr 系非晶質合金においては、塊状材料で 1,750 MPa を超える引張強さを持った非晶質相 100% のものが容易に得られるが、機械的強度を

考慮して、結晶相を含む結晶粒子分散型非晶質としてもよい。その際、非晶質相は体積百分率で50%より少ないと材料が脆くなって機械的強度が低下するので50%以上でなければならない。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の好ましい実施態様を説明する。本発明のNi-Ti-Zr系非晶質合金の組成式において、Mは、Si、B、Snよりなる群から選択される1種または2種の元素であり、非晶質を形成する基本となる元素である。この元素群の元素の含有量は、2~7原子%の範囲とする。2原子%未満では、冷却速度の大きな片ロール法によって非晶質相は形成するものの、非晶質形成能は改善されず、金型鑄造等の方法で非晶質合金塊は得られない。また、7原子%超では過冷却液体領域を示さなくなり、非晶質相の占める体積百分率が小さくなる。

【0015】TiおよびZrは、本発明の合金の基幹となる元素で、非晶質形成能を大幅に高める効果を有する。Tiの含有量は15原子%から30原子%の範囲とする。Tiの含有量が30原子%を超えても過冷却液体領域は30Kより大きい、換算ガラス化温度が小さくなり非晶質相の体積百分率が50%以上の非晶質相が得られなくなる。

【0016】また、Zrの含有量は5原子%から30原子%の範囲とする。これら以外の組成範囲では、換算ガラス化温度と過冷却液体領域が十分でない。より好ましい範囲は10~25原子%である。

【0017】Ti、Zr、M元素の合計の含有量を示すa+b+cの合計の値は40~60とする。すなわち、Niの量は40~60原子%の範囲とする。Niの量がこれ以外の範囲では、換算ガラス化温度と過冷却液体領域が十分でない。また、強度、延性、硬度などの所望の機械的性質が得られない。

【0018】図1は、(Ni, Ti, Zr)<sub>97</sub>B<sub>3</sub>組成についてのNi, Ti, Zrの三元素含有量と過冷却液体領域(T<sub>x</sub>, K)および結晶構造の相違を示す三元組成図である。印は、非晶質の組成を示し、の中の数値は過冷却液体領域の値を示す。図2は、(Ni, Ti, Zr)<sub>95</sub>Si<sub>5</sub>組成についてのNi, Ti, Zrの三元素含有量と結晶化開始温度(T<sub>x</sub>)および結晶構造の相違を示す三元組成図である。印は、延性のある非

晶質の組成を示す。印は、脆い非晶質の組成を示す。

印は結晶質の組成を示す。

【0019】本発明の合金は、従来のNi基非晶質合金から格段の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することにより断面形状が円の場合、直径1mm以上、すなわち断面積が0.78mm<sup>2</sup>以上の円柱状の非晶質合金塊を得ることができる。さらに、金型形状を変えることにより任意の形状の断面積0.78mm<sup>2</sup>以上の非晶質合金塊を得ることができる。

【0020】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で溶融した後、溶融合金を噴出圧0.5~2.0kg/cm<sup>2</sup>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。

【0021】本発明のNi-Ti-Zr系非晶質合金は、溶融状態から片ロール法、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得ることもできる。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。表1に示す合金組成からなる材料(実施例1~11、比較例1~5)を、片ロール法および金型鑄造法により薄帯状および直径1mmの合金塊材料を作製した。薄帯状材料のガラス遷移温度(T<sub>g</sub>)、結晶化開始温度(T<sub>x</sub>)、融点(T<sub>m</sub>)を示差走査熱量分析により測定した。これらの値より過冷却液体領域(T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>)および換算ガラス化温度(T<sub>g</sub>/T<sub>m</sub>)を算出した。

【0023】また、金型鑄造法により作製した直径1mmの合金塊の非晶質化の確認をX線回折法および材料断面の光学顕微鏡観察により行った。また、材料中に含まれる非晶質相の体積百分率(V<sub>f</sub>-amo)は、示差走査熱量分析を用いて結晶化の際の発熱量を完全非晶質化した片ロール箔帯との比較により評価した。さらに、引張試験片を機械加工により作製し、引張試験により破断強度(σ<sub>b</sub>)を評価した。また、ヤング率E(GPa)、ビッカース硬さ(Hv)を測定した。

【0024】

【表1】

40

実施例	合金組成	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>x</sub> (K)	T <sub>g</sub> -T <sub>x</sub> (K)	T <sub>g</sub> /T <sub>m</sub>	Vf-Amo.	σ <sub>f</sub> (MPa)	E(GPa)	Hv
実施例 1	Ni57Ti19Zr19Si5	812	880	68	0.61	100	1830	73	560
実施例 2	Ni57Ti28Zr10Si5	828	877	49	0.60	100	1800	73	565
実施例 3	Ni45Ti30Zr20Si3B2	763	813	50	0.60	100	2000	82	600
実施例 4	Ni45Ti25Zr25Si3B2	754	804	50	0.59	100	1950	80	580
実施例 5	Ni45Ti20Zr30Si3B2	730	778	48	0.57	100	1880	72	570
実施例 6	Ni45Ti30Zr20Si3Sn2	748	803	55	0.60	100	1920	77	610
実施例 7	Ni45Ti25Zr25Si3Sn2	749	787	38	0.58	100	1900	76	600
実施例 8	Ni45Ti30Zr20Sn3B2	799	832	33	0.55	100	1960	75	590
実施例 9	Ni45Ti25Zr25Sn3B2	788	828	30	0.56	100	1900	70	580
実施例 10	Ni57Ti18Zr20Sn5	813	843	30	0.58	100	1800	80	580
実施例 11	Ni57Ti20Zr20Sn3	808	840	32	0.58	100	1750	80	580
比較例 1	Ni60Zr20Ti20	680	700	20	0.50	100	1700	70	530
比較例 2	Ni45Ti40Zr10Si3Sn2	749	827	78	0.54	<50	—	—	—
比較例 3	Ni45Ti40Zr10Si3B2	814	851	37	0.53	<50	—	—	—
比較例 4	Ni45Ti40Zr10Si3Sn2	758	827	69	0.53	<50	—	—	—
比較例 5	Ni45Ti20Zr20Si10B5	結晶質							

【0025】表1より明らかなように、実施例1～11の非晶質合金は、30K以上の過冷却液体領域と0.55以上の換算ガラス化温度を示すとともに、直径1mm以上の非晶質合金棒においても1,750MPaを超える破断強度を示す。

【0026】比較例1の合金は、M群の元素を含有しないため、過冷却液体領域と換算ガラス化温度はそれぞれ、20Kと0.5であり、直径0.5mm以下の非晶質合金棒しか得られなかった。

【0027】比較例2～4の合金は、Tiの含有量が30原子%を超えているため、過冷却液体温度領域は30K以上であるが、換算ガラス化温度は0.54以下となつて、直径0.5mm以下の棒においても50体積%以下の非晶質相しか得られなかった。

【0028】比較例5の合金は、M群の元素の合計含有量が7原子%を超えるため、過冷却液体領域が30K以下で、単ロール法での薄帯状の形状においても結晶質合金しか得られなかった。

【0029】図3に、実施例3～5の非晶質合金の機械的性質を図示する。図4に、実施例6、7の非晶質合金の機械的性質を図示する。図5に、実施例8、9の非晶質合金の機械的性質を図示する。Ti対Zrの比ではTiの含有量が多いほど機械的性質が優れていることが分

かる。

#### 【0030】

【発明の効果】本発明のNi-Ti-Zr系非晶質合金は、30K以上の過冷却液体領域と0.55以上の換算ガラス化温度を示すとともに、直径1mmの非晶質合金塊においても1,750MPaを超える強度を示すものであり、ガラス形成能、加工性、機械的強度に優れたNi-Ti-Zr系非晶質合金を提供できた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、(Ni, Ti, Zr)<sub>97</sub>B<sub>3</sub>組成についてのNi, Ti, Zrの三元素含有量と過冷却液体領域(T<sub>x</sub>, K)および結晶構造の相違を示す三元組成図である。

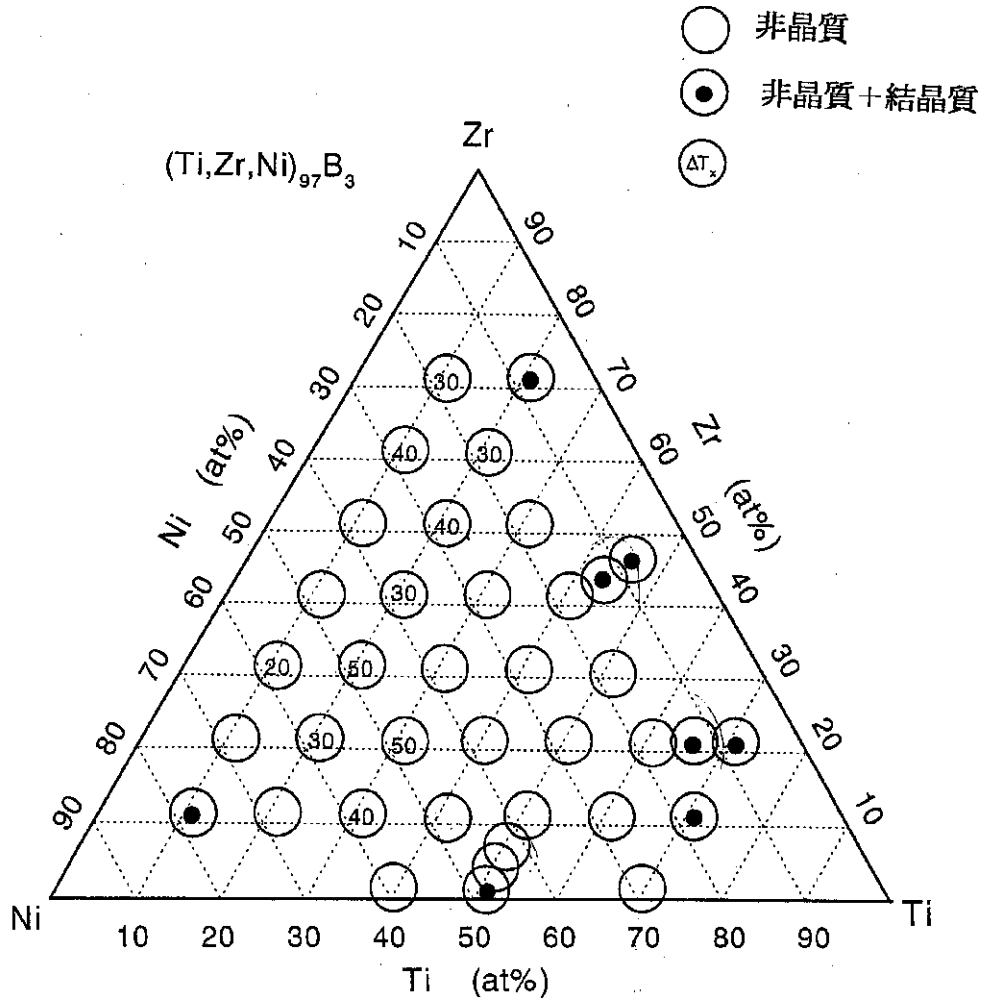
【図2】図2は、(Ni, Ti, Zr)<sub>95</sub>Si<sub>5</sub>組成についてのNi, Ti, Zrの三元素含有量と結晶化開始温度(T<sub>x</sub>)および結晶構造の相違を示す三元組成図である。

【図3】図3は、実施例3～5の非晶質合金の機械的性質を示すグラフである。

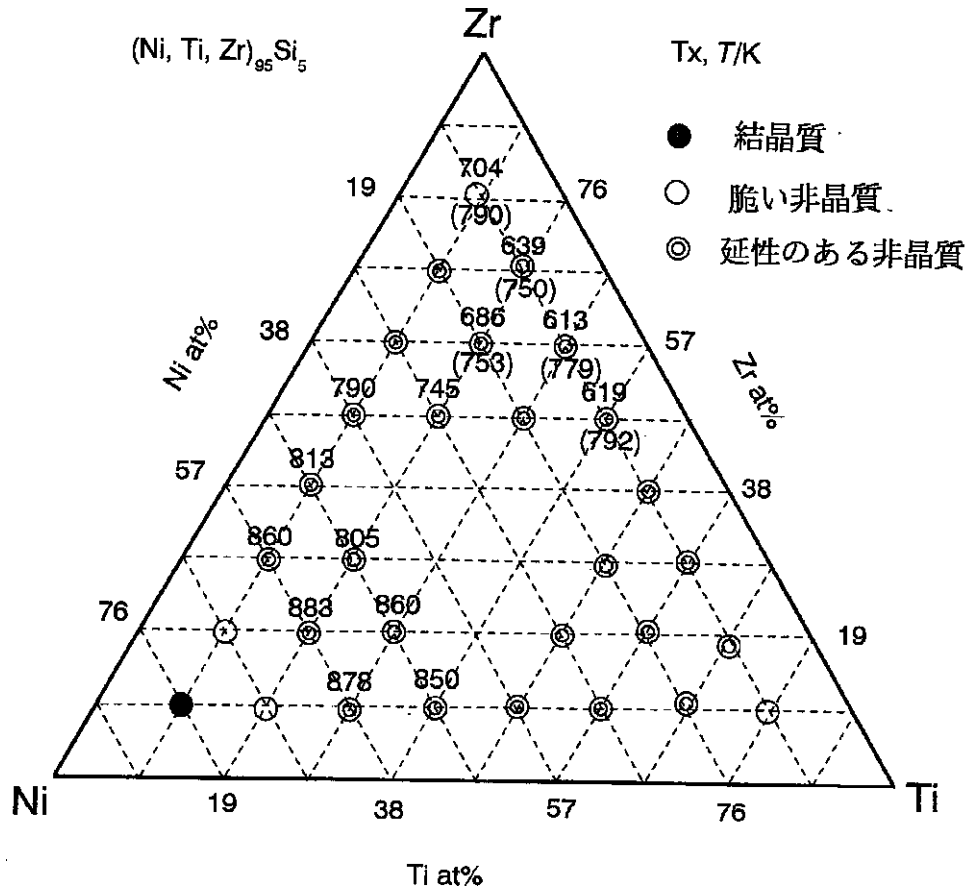
【図4】図4は、実施例6、7の非晶質合金の機械的性質を示すグラフである。

【図5】図5は、実施例8、9の非晶質合金の機械的性質を示すグラフである。

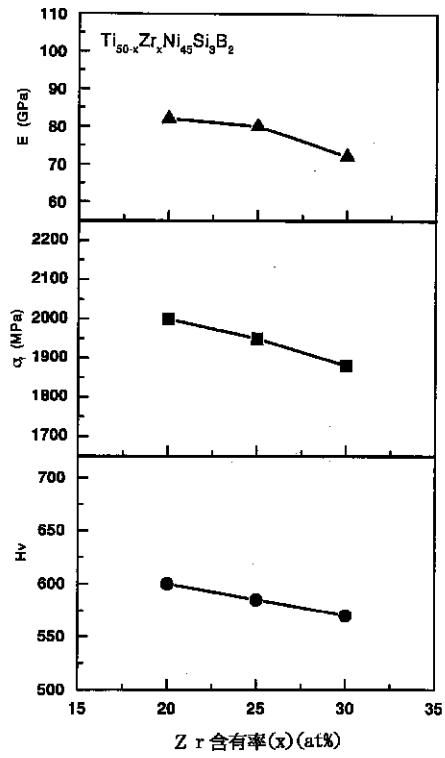
【図1】



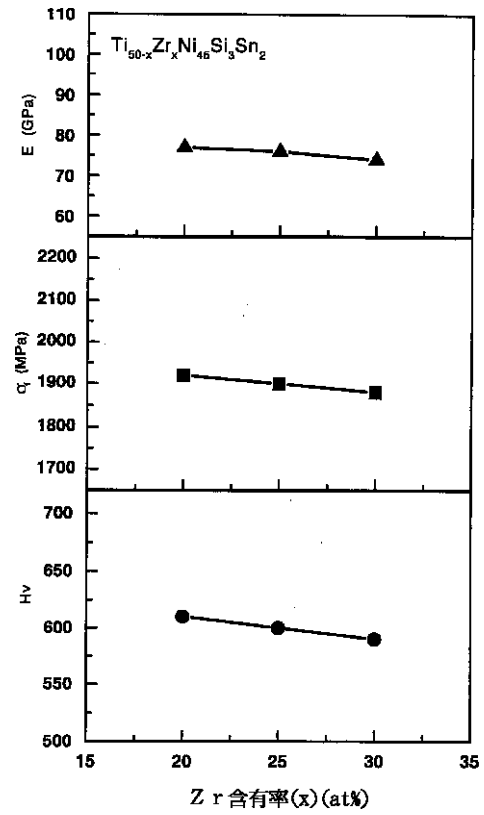
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

