

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4338515号  
(P4338515)

(45) 発行日 平成21年10月7日(2009.10.7)

(24) 登録日 平成21年7月10日(2009.7.10)

(51) Int.Cl.

F 1

C22C 45/10 (2006.01)  
C22C 16/00 (2006.01)C22C 45/10  
C22C 16/00

請求項の数 10 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2003-530011 (P2003-530011)  
 (86) (22) 出願日 平成14年8月12日 (2002.8.12)  
 (65) 公表番号 特表2005-502788 (P2005-502788A)  
 (43) 公表日 平成17年1月27日 (2005.1.27)  
 (86) 國際出願番号 PCT/DE2002/003030  
 (87) 國際公開番号 WO2003/025242  
 (87) 國際公開日 平成15年3月27日 (2003.3.27)  
 審査請求日 平成17年7月4日 (2005.7.4)  
 (31) 優先権主張番号 101 43 683.1  
 (32) 優先日 平成13年8月30日 (2001.8.30)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)  
 (31) 優先権主張番号 102 18 281.7  
 (32) 優先日 平成14年4月19日 (2002.4.19)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 502098145  
 ライブニッツ-インスティトゥート フュ  
ア フエストケルパー- ウント ヴェル  
クシュトフフォルシュング ドレスデン  
エ- ファオ  
 Leibniz-Institut fu  
er Festkoerper- und  
Werkstoffforschung  
Dresden e. V.  
 ドイツ連邦共和国 ドレスデン ヘルムホ  
ルツシュトラーセ 20  
 Helmholtzstrasse 20  
, D-01069 Dresden,  
Germany

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ジルコニウム合金から成る、高強度の、室温で塑性変形可能なベリリウム不含の成形体

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ジルコニウム少なくとも 6.6 . 4 原子%を含有するジルコニウム合金から成る、高強度の、室温で塑性変形可能なベリリウム不含の成形体において、前記成形体が、式

$$Z r_a (E 1)_b (E 2)_c (E 3)_d (E 4)_e$$

[式中、

E 1 は、元素 N b 及び M o で形成される群の 1 種の元素又は複数の元素から成り、

E 2 は、元素 C u から成り、

E 3 は、元素 N i 及び C o で形成される群の 1 種の元素又は複数の元素から成り、

E 4 は、元素 A l から成り、その際、

 $a = 100 - (b + c + d + e)$  $b = 5 \sim 15$  $c = 5 \sim 15$  $d = 1 \sim 15$  $e = 5 \sim 15$ 

(原子%での a、b、c、d、e)

である]の組成に相当する材料から成り、

かつ、前記成形体は、ガラス状マトリックス又はナノ結晶マトリックスに、延性の樹枝状  
体心立方相が埋め込まれた均質な微細構造を有していることを特徴とする、ジルコニウム  
少なくとも 6.6 . 4 原子%を含有するジルコニウム合金から成る、高強度の、室温で塑性

10

20

変形可能なベリリウム不含の成形体。

【請求項 2】

材料が、最大 10 % のわずかな体積割合で第 3 の相を含有する、請求項 1 記載の成形体。

【請求項 3】

材料が、E 1 のために元素 N b を含有し、E 3 のために元素 N i を含有する、請求項 1 記載の成形体。

【請求項 4】

材料が、 $b = 6 \sim 10$ 、 $c = 6 \sim 11$ 、 $d = 1 \sim 9$  及び  $e = 7 \sim 12$  の組成を有する、請求項 1 記載の成形体。

10

【請求項 5】

材料が、 $Zr : Nb = 5 : 1 \sim 11 : 1$  及び  $Zr : Al = 6 : 1 \sim 9 : 1$  の割合の組成を有する、請求項 1 記載の成形体。

【請求項 6】

材料中に含有された樹枝状体心立方相が、 $b = 7 \sim 15$ 、 $c = 3 \sim 9$ 、 $d = 1 \sim 3$  及び  $e = 7 \sim 10$  の組成を有する、請求項 1 記載の成形体。

【請求項 7】

材料が  $Zr_{66.4}Nb_{6.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_8$  (原子 % での数の記載) から成る、請求項 1 記載の成形体。

【請求項 8】

材料が  $Zr_{71}Nb_9Cu_8Ni_1Al_{11}$  (原子 % での数の記載) から成る、請求項 1 記載の成形体。

20

【請求項 9】

マトリックス中における、形成された樹枝状体心立方相の体積割合が、25 % ~ 95 % である、請求項 1 記載の成形体。

【請求項 10】

樹枝状体心立方相中において、1 次樹枝状軸の長さが  $1 \mu m \sim 100 \mu m$  の範囲内にあり、1 次樹枝状結晶の半径が  $0.2 \mu m \sim 2 \mu m$  である、請求項 1 記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、ジルコニウム合金から成る、高強度の、室温で塑性変形可能なベリリウム不含の成形体に関する。

【0002】

技術分野

この種の成形体は、殊に複雑に成形された部材において機械的耐久性、耐腐食性及び表面応力に対して高い要求が課せられる場合、例えば航空工業、宇宙航空工業及び自動車工業における、しかしながら又、医療分野における衛生器具及びインプラントのための、高負荷部材として使用可能である。

【0003】

40

公知技術水準

有利な特性、例えば軟磁性特性、機械的特性及び / 又は接触特性を得るために、所定の多成分金属材料を急速凝固させることによって不安定なガラス状態へと移行させることができることは公知である (金属ガラス)。これらの材料の多くは、必要な溶融物冷却速度のために、単にわずかな寸法で、少なくとも一方向で、例えば薄いストリップ又は粉末として製造され得るに過ぎない。従って、これらは塊状の建設用材料としては適当でない (例えば T. Matsumoto, Mater. Sci. Eng. A179/180(1994) 8-16)。

【0004】

更に、このような金属ガラスが塊状形でも、例えば  $> 1 mm$  の寸法で鋳造法により製造可能な、他成分系合金の所定の組成範囲は公知である。このような合金は、例えば Pd -

50

Cu - Si、Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub>、Zr - Cu - Ni - Al、La - Al - Ni - Cuである(例えばT. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A179/180(1994) 8-16及びW. L. Johnson in Mater. Sci. Forum Vol. 225-227、第35-50頁, Transtec Publications 1996, スイス国 参照)。

【0005】

殊に、>1mmの寸法で製造され得る、化学式(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>a1</sub>ETM<sub>a2</sub>(Cu<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>)<sub>b1</sub>LTM<sub>b2</sub>Be<sub>c</sub>の組成を有するベリリウムを含有する金属ガラスも公知である(A. Peker, W.L. Johnson, U.S.-P.S.5288344)。この場合、係数a1、a2、b1、b2、c、x、yは原子%での元素含分を指し、ETMは前期遷移元素を指し、かつLTMは後期遷移元素を指す。

10

【0006】

更に、5部成(quinaer)Zr - Ti - Al - Cu - Ni合金の所定の組成範囲内で全ての寸法が>1mmである金属ガラス成形体(L.Q. Xing et al. Non-Cryst. Sol. 205-207(1996) p.579-601, presented at 9<sup>th</sup> Int. Conf. On Liquid and Amorphous Metals, Chicago, Aug.27-Sep.1, 1995; Xing et al., Mater. Sci. Eng. A 220(1996)155-161)及び擬5部成合金(Zr、Hf)<sub>a</sub>(Al、Zn)<sub>b</sub>(Ti、Nb)<sub>c</sub>(Cu<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>(Ni、Co)<sub>z</sub>)<sub>d</sub>は公知である(DE 19706768 A1; DE 19833329 C2)。

【0007】

化学式(Zr<sub>100-a-b</sub>Ti<sub>a</sub>Nb<sub>b</sub>)<sub>75</sub>(Be<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub>)<sub>25</sub>を有する、多成分系ベリリウム含有合金のための組成も公知である。この場合、係数a、bは原子%でa=18.34; b=6.66の元素含分を指し、係数x、y、zは原子%でx:y:z=9:5:4の比を示す。この合金は2相であり、これは高強度の脆性ガラス状マトリックスと延性の塑性変形可能な樹枝状体心立方相とを有する。それにより、室温における機械的特性が、殊に巨視的延伸の範囲内で著しく改善される(C.C.Hays, C.P.Kim及びW. L. Johnson, Phys. Rev. Lett. 84, 13, p.2901-2904, (2000))。しかしながらこの合金の重大な欠点は、高度の毒性を有するベリリウムの使用である。

20

【0008】

発明の開示

本発明は、室温での変形処理において、上記の金属ガラスに対して巨視的可塑性及び変形凝固性を有し、それにより別の特性、例えば強度、弾性伸び又は腐食挙動が本質的に妨げられることがない、ジルコニウム合金から成る、ベリリウム不含で高強度でありかつ塑性変形の可能な成形体を提供するという課題に基づく。

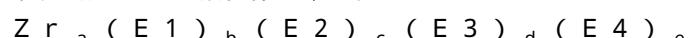
30

【0009】

上記課題は、請求項に記載された高強度の成形体により解決される。

【0010】

本発明による成形体は、式



[式中、

E1は、元素Nb、Ta、Mo、Cr、W、Ti、V、Hf及びYで形成される群の1種の元素又は複数の元素から成り、

40

E2は、元素Cu、Au、Ag、Pd及びPtで形成される群の1種の元素又は複数の元素から成り、

E3は、元素Ni、Co、Fe、Zn及びMnで形成される群の1種の元素又は複数の元素から成り、

E4は、元素Al、Ga、Si、P、C、B、Sn、Nb及びSbで形成される群の1種の元素又は複数の元素から成り、その際、

$$a = 100 - (b + c + d + e)$$

$$b = 5 \sim 15$$

$$c = 5 \sim 15$$

$$d = 0 \sim 15$$

50

$e = 5 \sim 15$

(原子%での a、b、c、d、e)

であり、かつ場合により、製造技術的にやむを得ない僅かな添加物及び不純物を伴う]の組成に相当する材料から成ることを特徴とする。

**【0011】**

もう1つの特徴は、成形体が均質な微細構造物を有しており、この微細構造物は埋込まれた延性の樹枝状体心立方相を有するガラス状又はナノ結晶質マトリックスから成り、その際、最大10%のわずかな体積割合で第3の相が含まれていてよい点にある。

**【0012】**

材料が、E1のために元素Nbを含有し、E2のために元素Cuを含有し、E3のために元素Niを含有し、E4のために元素Alを含有する場合有利である。

10

**【0013】**

殊に有利な特性を実現するために、材料が、 $b = 6 \sim 10$ 、 $c = 6 \sim 11$ 、 $d = 0 \sim 9$ 及び $e = 7 \sim 12$ の組成を有することが望ましい。

**【0014】**

$Zr : Nb = 5 : 1 \sim 11 : 1$ 及び $Zr : Al = 6 : 1 \sim 9 : 1$ の割合の組成は有利である。

**【0015】**

材料中に含有された樹枝状体心立方相は有利に、 $b = 7 \sim 15$ 、 $c = 3 \sim 9$ 、 $d = 0 \sim 3$ 及び $e = 7 \sim 10$ （原子%での数の記載）の組成を有する。殊に良好な特性を有する材料は、 $Zr_{66.4}Nb_{6.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_8$ （原子%での数の記載）から成る。

20

**【0016】**

殊に良好な特性を有するもう1つの材料は、 $Zr_{7.1}Nb_9Cu_8Ni_1Al_{11}$ （原子%での数の記載）から成る。

**【0017】**

本発明によれば、マトリックス中における、形成された樹枝状体心立方相の体積割合は、25%～95%、有利に50%～95%である。

**【0018】**

1次樹枝状軸の長さは1 $\mu m$ ～100 $\mu m$ の範囲内にあり、1次樹枝状結晶の半径は0.2 $\mu m$ ～2 $\mu m$ である

30

成形体の製造のために、ジルコニウム合金溶融物を銅鋳型中へ鋳込むことにより、半製品又は完成された鋳造部材が製造される。

**【0019】**

ガラス状又はナノ結晶質マトリックス中の樹枝状体心立方相の検出、及び樹枝状析出物のサイズ及び体積割合の測定は、X線回折法、走査電子顕微鏡法又は透過型電子顕微鏡法により行うことができる。

**【0020】**

本発明を以下で実施例をもとに詳説する。

**【実施例】**

40

**【0021】**

実施例1

$Zr_{7.1}Nb_9Cu_8Ni_1Al_{11}$ （原子%での数の記載）の組成を有する合金を、5mmの内径を有する円筒状の銅鋳型中に鋳込む。得られた成形体は、ガラス状マトリックスと、その中に埋込まれた延性体心立方相とから成る。樹枝状相の体積割合は約50%である。これにより、1791MPaの破断強度において3.5%の破断点伸びが達成される。技術的降伏点（0.2%降伏強度）での弾性伸びは、1638MPaの強度において2.5%である。弾性率は72GPaである。

**【0022】**

実施例2

50

$Zr_{71}Nb_9Cu_8Ni_1Al_{11}$  (原子%での数の記載) の組成を有する合金を、3 mm の内径を有する円筒状の銅鋳型中に鋳込む。得られた成形体は、ナノ結晶質マトリックスと、その中に埋込まれた延性体心立方相とから成る。樹枝状相の体積割合は約 95 % である。これにより、1845 MPa の破断強度において 5.4 % の破断点伸びが達成される。技術的降伏点 (0.2 % 降伏強度) での弾性伸びは、1440 MPa の強度において 1.5 % である。弾性率は 108 GPa である。

【0023】

実施例 3

$Zr_{66.4}Nb_{4.4}Mo_2Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_8$  (原子%での数の記載) の組成を有する合金を、5 mm の内径を有する円筒状の銅鋳型中に鋳込む。得られた成形体は、ガラス状マトリックスと、その中に埋込まれた延性体心立方相とから成る。樹枝状相の体積割合は約 50 % である。これにより、1909 MPa の破断強度において 3.4 % の破断点伸びが達成される。技術的降伏点 (0.2 % 降伏強度) での弾性伸びは、1762 MPa の強度において 2.1 % である。弾性率は 94 GPa である。

10

【0024】

実施例 4

$Zr_{70}Nb_{10.5}Cu_8Co_2Al_{9.5}$  (原子%での数の記載) の組成を有する合金を、3 mm の内径を有する円筒状の銅鋳型中に鋳込む。得られた成形体は、ナノ結晶質マトリックスと、その中に埋込まれた延性体心立方相とから成る。樹枝状相の体積割合は約 95 % である。これにより、1680 MPa の破断強度において 6.2 % の破断点伸びが達成される。技術的降伏点 (0.2 % 降伏強度) での弾性伸びは、1401 MPa の強度において 1.9 % である。弾性率は 84 GPa である。

20

---

フロントページの続き

(74)代理人 100061815  
弁理士 矢野 敏雄  
(74)代理人 100094798  
弁理士 山崎 利臣  
(74)代理人 100099483  
弁理士 久野 琢也  
(74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト  
(74)代理人 230100044  
弁護士 ラインハルト・アインゼル  
(72)発明者 ウタ キューン  
ドイツ連邦共和国 ポッセンドルフ ドルフシュトラーセ 60  
(72)発明者 ユルゲン エッケルト  
ドイツ連邦共和国 ドレスデン ティヒヤチェックシュトラーセ 50  
(72)発明者 ルートヴィヒ シュルツ  
ドイツ連邦共和国 ドレスデン アム シュポルトプラッツ 12

審査官 蛭田 敦

(56)参考文献 特開平09-316613(JP, A)  
特開平11-009741(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C22C 45/00 ~ 45/10  
C22C 16/00