

金属ガラスの接合技術

熊本大学大学院自然科学研究科

河村 能人

Joining Technology of Bulk Metallic Glasses

Yoshihito Kawamura

Graduate School of Science and Technology Kumamoto University

1. はじめに

1990年代に、アモルファス形成能が高く、cm級のバルク材が鑄造法によって作製できるアモルファス合金が見出された。この新しいタイプのアモルファス合金は、明瞭なガラス遷移現象を示すことから、金属ガラスと呼ばれている[1-3]。金属ガラスは室温近傍では高強度で高靱性であるが、ガラス遷移温度以上の過冷却液体状態では粘度が急激に減少して優れた加工性が発現する[4]。金属ガラスの応用範囲を広げるためには、接合技術の確立が不可欠である。しかし、金属ガラスはアモルファス合金と同様に結晶化すると脆化してしまうので、接合する際には結晶化しないように加熱の温度と時間を制御する必要がある。金属ガラスを結晶化させることなく強固に接合できる方法として、

図1に示すような、電子ビーム溶接、レーザ溶接、パルス通電溶接、爆発接合、摩擦接合、摩擦攪拌接合等が報告されている[5-20]。電子ビーム溶接、レーザ溶接、パルス通電溶接、爆発接合は接合部を溶融して接合することから液相接合に分類される。一方、摩擦接合と摩擦攪拌接合は、金属ガラスの過冷却液体状態を利用することから過冷却液相接合に分類される。ここでは、金属ガラスを接合する際に重要となる結晶化と変形挙動について簡単に説明した上で、金属ガラスの接合技術について液相接合と過冷却液相接合に分けて概説する。

2. 金属ガラスの結晶化と変形挙動

通常の結晶質合金と従来のアモルファス合金および金属ガラスを液体状態から冷却する時の結晶化のTTT(時間-温度-遷移)曲線を図2に示す。従来のアモルファス合金では、TTT曲線のノーズ時間は 10^{-4} s程度であるので、ガラス固体を得るためには液体を 10^6 K/sという冷却速度で超急冷する必要がある[1-3]。一方、

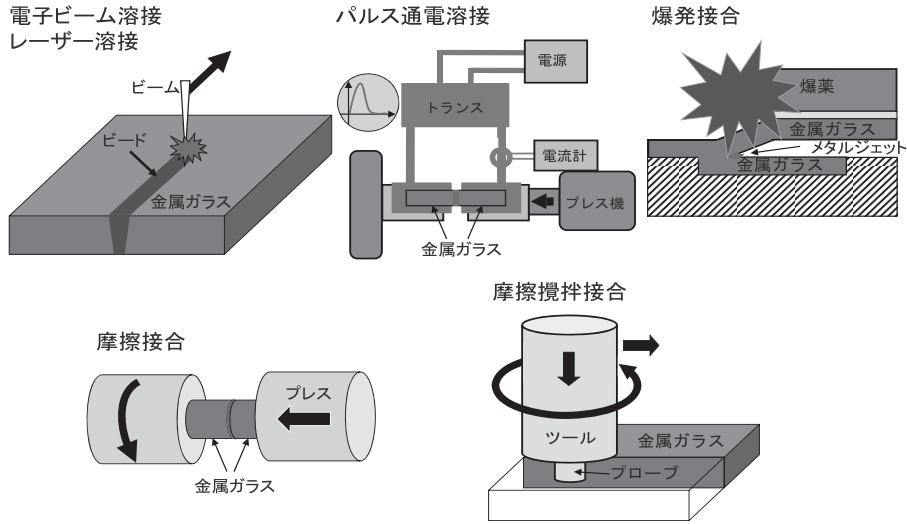


図 1 ガラスと金属の各種接合方法

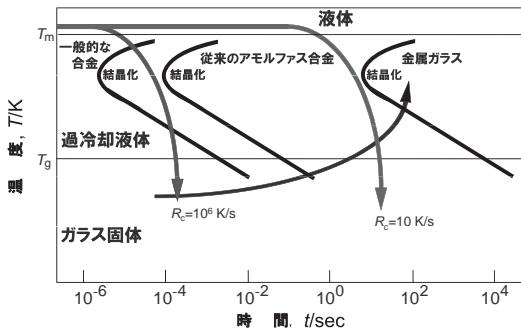


図 2 通常の結晶質合金と従来のアモルファス合金および金属ガラスを液体から冷却する時の結晶化の TTT (時間 - 温度 - 遷移) 曲線を示す模式図

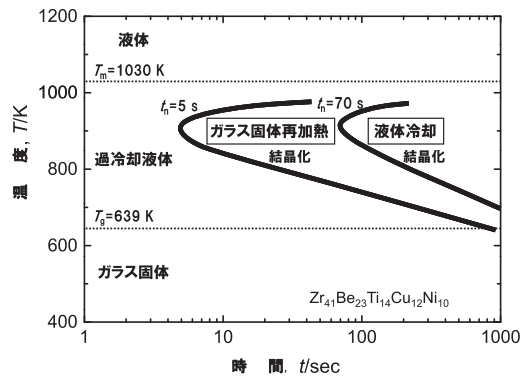


図 3 $Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$ 金属ガラスの結晶化の TTT 曲線

金属ガラスの TTT 曲線は、従来のアモルファス合金に比べて 5 桁以上も長時間側に存在するので、10 K/s 程度の冷却速度でもガラス固体を得ることができる [1 - 3]。ここで注意すべきことは、図 3 に示すように、液体を冷却する時の TTT 曲線と、一旦作製した金属ガラスを再加熱する時の TTT 曲線が大きく異なるということである [3, 11]。

金属ガラスは、室温付近の低い温度では不均一変形を示す。しかし、ガラス遷移温度の約 100 手前から粘性流動により均一変形するようになり、流動応力も減少する [21 - 23]。図

4 の模式図に示すように、金属ガラスの粘度はガラス遷移温度以上の過冷却液体状態で急激に減少し、結晶化すると一気に上昇する。過冷却液体の粘度は 15 ~ 20 程度の温度上昇で一桁も減少する。

3. 液相接合

1) 金属ガラス同士の溶接

金属ガラスの液相接合の基本原理は同じであるので、ここでは Zr 基金属ガラスの電子ビーム溶接を中心に説明する [8]。

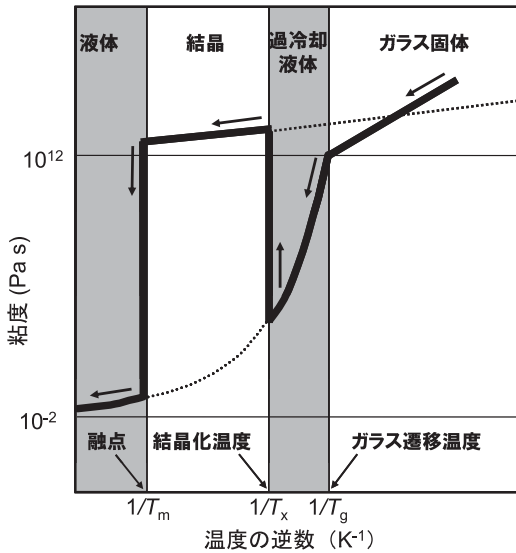


図4 金属ガラスの粘度の温度依存性を示す模式図

金属ガラスの液相接合では、図5に示すように、完全に溶融する部分（溶融部）と、その周囲で溶融はしないがガラス遷移温度以上に加熱される熱影響部（HAZ）がある[14]

電子ビーム溶接の場合、照射面の裏側まで貫通して溶接するために必要な溶接入熱は被溶接材の板厚と材質に依存する。板厚が2.6 mmのZr基金属ガラスを突合せ溶接する場合には、少なくとも14 J/mm以上の溶接入熱が必要である。ガラス形成能が高い $Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$ 金属ガラスの場合、図6に示すように、溶融部とHAZの両方を結晶化させることなく強固に溶接することができる。その突合せ溶接材の引張強度は1800 MPaであり、金属ガラス本来の強度が得られる。一方、ガラス形成能が比較的低い $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラスの場合、図7に示すように、溶融部は再ガラス化するが、熱影響部（HAZ）が結晶化する。結晶化すると脆化するので、溶接材の引張強度は400 MPa程度となる。

金属ガラスを再加熱する時のTTT曲線は、液体を冷却する時に比べて一桁以上短時間側にあるので、結晶化は溶融部ではなくHAZで起

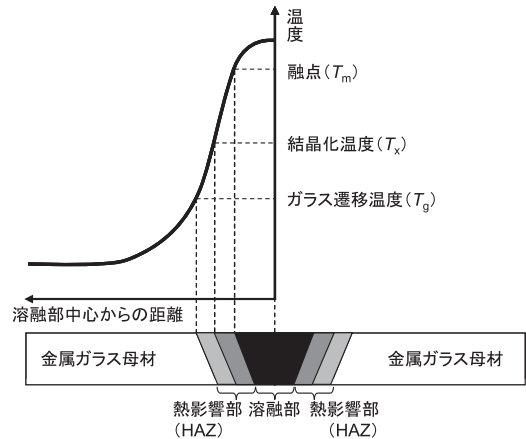


図5 金属ガラスの溶接時における温度分布の模式図

こり易いということに注意する必要がある。金属ガラスを電子ビーム溶接やレーザー溶接する場合、ガラス固体再加熱時のノーズ時間が0.2 s以上の金属ガラスであれば、HAZの結晶化を避けることができる。このような金属ガラスは、液体冷却時のノーズ時間が2.8 s以上に相当するガラス形成能を持つものである。

一方、金属ガラスの液相接合に適する溶接法としては、電子ビーム溶接のように、溶接時の加熱冷却時間を短くできる高密度エネルギー法が適している。図8に示すように、溶接時の加熱冷却時間は、電子ビーム・レーザー溶接、パルス通電溶接、爆発接合の順に短くなるので、必要とされるガラス形成能もこの順番で低くなる[11]。パルス通電溶接の場合は、HAZがTTT曲線のノーズ温度まで冷却されるのに要する時間が約0.1 sであるので、電子ビーム溶接でHAZが結晶化してしまうような $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラスでも結晶化させずに溶接することができる[7]。爆発接合の場合は、接合部の加熱冷却時間が 10^{-4} s程度と極めて短いので、従来のアモルファス合金程度の低いガラス形成能でも結晶化させることなく接合することが可能である。試料固定治具や雰囲気を工夫して溶接部の放熱・抜熱を効果的にすることも、結晶化を抑制する方法として有効である。

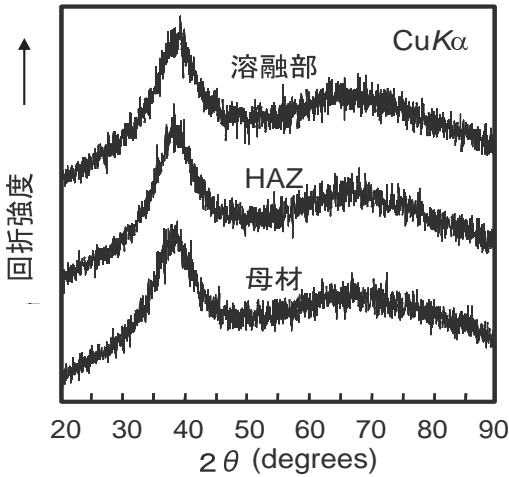
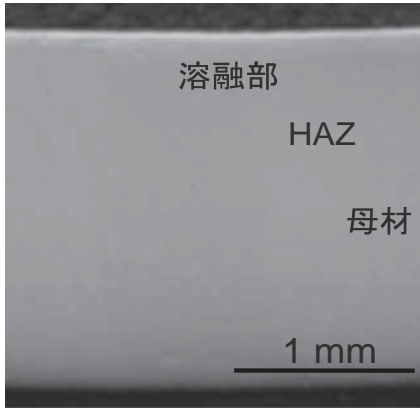


図6 $Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$ 金属ガラスを電子ビーム溶接した試料の断面エッチング写真と微小領域 X 線回折図形

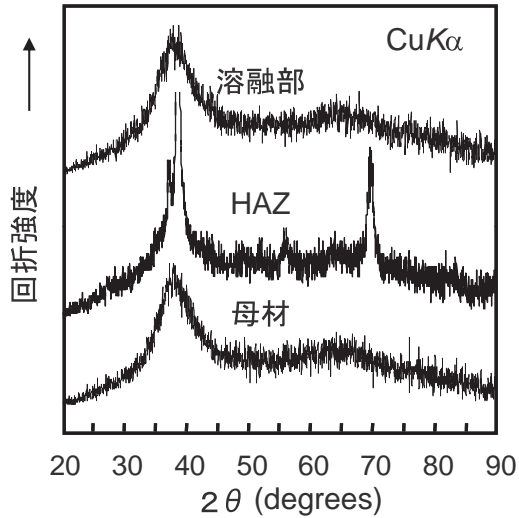
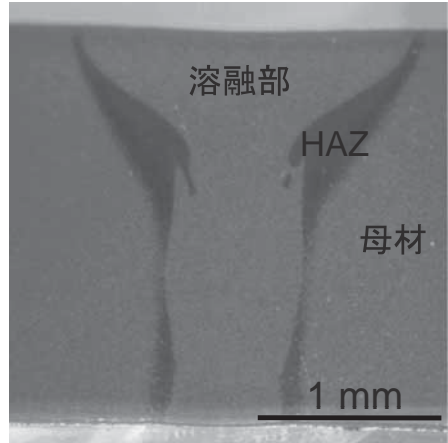


図7 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラスを電子ビーム溶接した試料の断面エッチング写真と微小領域 X 線回折図形

2) 金属ガラスと結晶金属との接合

電子ビーム溶接法によって $Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$ 金属ガラスを Zr 合金, Zr 金属, Ti 合金, Ti 金属, Nb 金属, Mo 金属, W 金属と, パルス通電溶接法によって $Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$ 金属ガラスを Zr 金属, Ti 金属, Nb 金属, Ta 金属と, 爆発接合法によって $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラスを Ti 合金と強固に溶接できることが報告されている [11 - 15, 18 - 20]. ここでは金属ガラス同士を結晶化することなく溶接できる $Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$ 金属ガラスと結晶金属との電子ビーム溶接を中心に説明する。

$Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$ 金属ガラスを Zr 金属と溶

接する場合, 図9に示すように, 突合せラインに電子ビームを走査しても靱性のある接合部が得られる [19]. これは, Zr 金属の融点 (1855) が金属ガラス (760) よりかなり高いために金属ガラスが優先的に溶融して金属ガラスと Zr との合金化が抑制され, また $Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$ 金属ガラスは広い組成範囲で高いガラス形成能を持っているので金属ガラスの溶融部の Zr 量が増加しても高いガラス形成能が維持されるためである [3]. 一方, Ti 金属

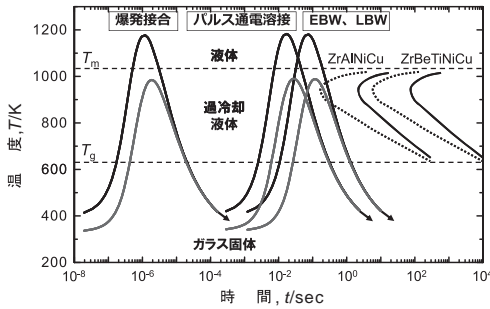


図8 代表的な Zr 基金属ガラスの結晶化の TTT 曲線と各種液相接合法における溶融部と HAZ の加熱冷却曲線

と溶接する場合、Ti は $Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$ 金属ガラスのガラス形性能を低下させるので、突合せラインに電子ビームを走査する方法では溶融部で合金化が起こり、ガラス形成能が低下して結晶化する。しかしながら、図 10 に示すように、電子ビームを突合せラインから $400\ \mu\text{m}$ 離れた金属ガラス上を走査することによって、結晶化を避けて強靱な接合を得ることが可能になる [19, 20]。これは、金属ガラスの融点が Ti 金属 (1668) よりかなり低く、また金属ガラスのみを溶融させることによって溶融部での合金化を避けることができるからである。金属ガラスの融液と固体状態の結晶金属との濡れ性が高いことも影響している。

4. 過冷却液相接合

1) 金属ガラス同士の接合

摩擦接合や摩擦攪拌接合では、接合部が摩擦と加工発熱によってガラス遷移温度以上に加熱されるとともに表面酸化皮膜が分断されて新生面が形成され、過冷却液体状態の粘性流動によって原子レベルで密着して金属接合する。ここでは、摩擦接合を中心に説明する [6, 9 - 13]。

摩擦接合とは、高速で回転させた試料をもう一方の固定されている試料に押し当てる方法である。金属ガラスの摩擦接合の大きな特徴は、接合界面近傍の金属ガラスがガラス遷移温度 (T_g) 以上に加熱されて過冷却液体状態となり、

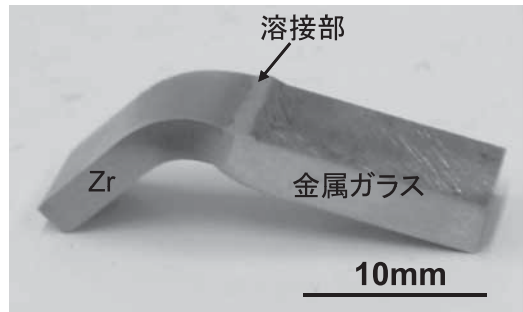
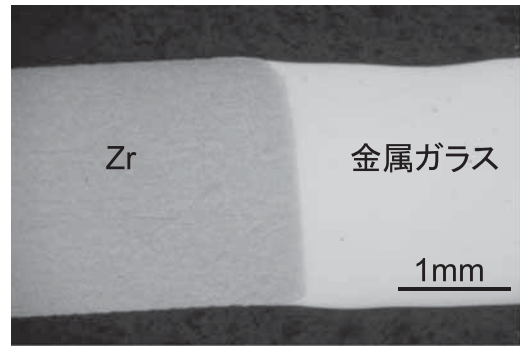


図9 $Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$ 金属ガラスを Zr 金属と電子ビーム溶接した試料の断面エッチング写真および引張りと曲げ試験後の試料外観写真

その過冷却液体が粘性流動によって接合界面の酸化皮膜を伴って接合部から輩出されて、薄い張出しが形成されることである [9]。摩擦接合法は、ガラス形成能が低くても結晶化させることなく強固に接合することができる。また、異種金属ガラスの接合でも、ガラス遷移温度差 (ΔT_g) が 50 以上の場合にはガラス遷移温度が低い方の金属ガラスのみが変形してしまうために接合することができないが、それ以下であれば両方が変形して接合する [10]。

ガラス遷移温度差が 7 である $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 金属ガラスと $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ 金属ガラスの摩擦接合の結果を図 11 に示す。接合界面近傍には両金属ガラスが変形してできた厚さ $300\ \mu\text{m}$ の薄い張出しが形成され、結晶化せずに欠陥も無く

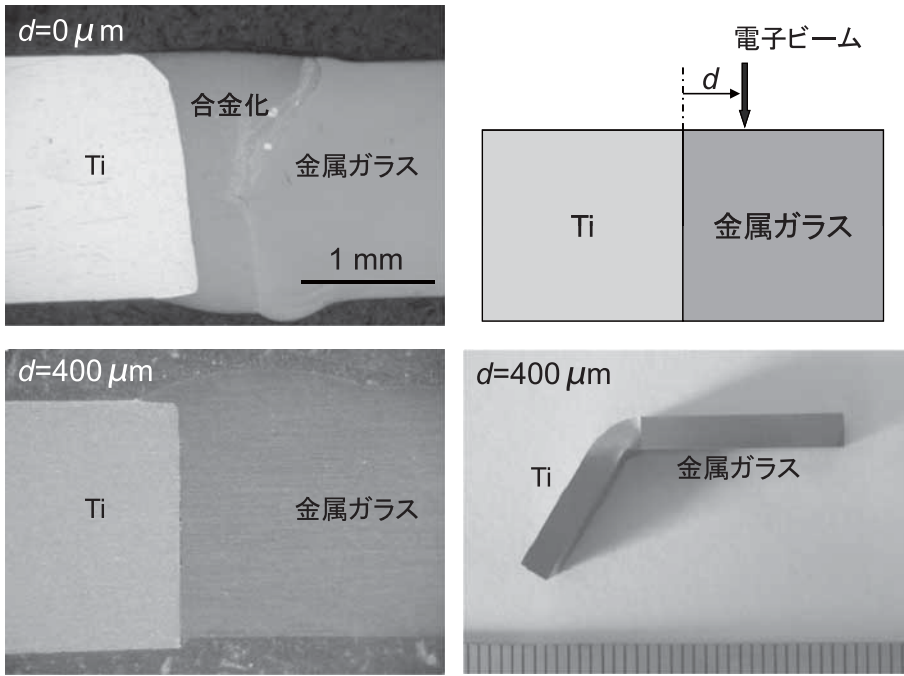


図10 Zr₄₁Be₂₃Ti₁₄Cu₁₂Ni₁₀ 金属ガラスをTi金属と電子ビーム溶接した試料の断面エッチング写真および3点曲げ試験後の試料外観写真

接合することができる [24]。摩擦接合材の引張強度は 1450 MPa であり、金属ガラス本来の強度が得られる。

金属ガラスの摩擦接合でも、ガラス固体を再加熱する時の結晶化の TTT 曲線を越えないようにして結晶化を避けることが重要である。金属ガラスの摩擦接合時の現象は、図 12 に示すように、回転円板の間に粘性流体を挟むという回転型平行円盤粘性モデルによって理解することができる [9,10]。このモデルによれば、発熱量は過冷却液体の粘度に比例する。ガラス遷移温度以上の過冷却液体状態では温度上昇に伴って粘度が急激に低下するので、摩擦接合中の接合界面温度はガラス遷移温度近傍に自己制御されるようになる [4,12,13,22,23]。また、接合界面では加熱された過冷却液体が逐次外に排出されて新たな金属ガラスが供給されるとともに、摩擦時間が 1 秒以下と短時間であるので、ガラス形成能が低くても結晶化させることなく接合することができる。

一方、摩擦攪拌接合は、ツールと呼ばれる丸棒の高速回転体を接合部に挿入して移動することにより連続的に接合する方法である。この方法を利用することにより、Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ 金属ガラスを結晶化させることなく接合できることが報告されている [14]。摩擦攪拌接合においても、摩擦接合同様に接合部の温度は過冷却液体温度近傍に自己制御されると考えられるが、接合界面の酸化皮膜が攪拌部に分散した状態で残留するという問題がある。ツールのプロブが摩耗することによる攪拌部の汚染も問題となる。

2) 金属ガラスと結晶材料との接合

摩擦接合法を用いて、Zr₄₁Be₂₃Ti₁₄Cu₁₂Ni₁₀ 金属ガラスをアルミニウム合金 (2017 と 5083) と、Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 金属ガラスをマグネシウム合金 (AZ 31, AZ 61, AZ 91, AM 50) と接合できることが報告されている [11 - 13, 18]。図 13 に例示するように、Zr₄₁Be₂₃Ti₁₄Cu₁₂Ni₁₀ 金属ガラス

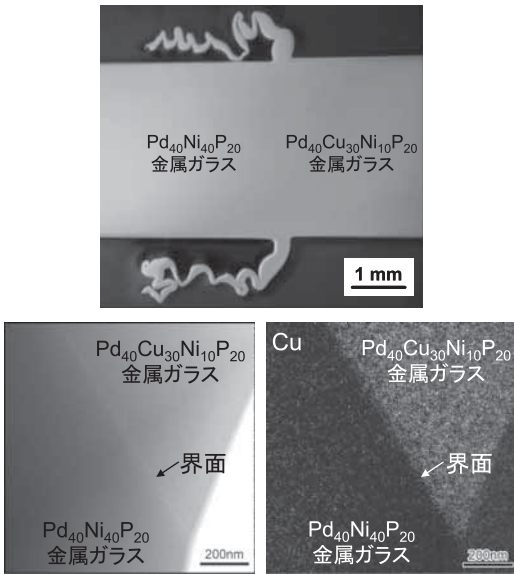


図 11 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 金属ガラス ($T_g=580$ K) と Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀ 金属ガラス ($T_g=573$ K) を 摩擦接合した試料の断面写真, 接合界面近傍の透過電子顕微鏡写真および Cu 元素のマッピング

と Al - 2017 との摩擦接合では, 金属ガラスと Al 合金の両方が変形して張出しを形成して, 結晶化することなく強固に接合する。

金属ガラスを結晶金属と接合する場合も, 接合界面の酸化被膜を破壊・分断するためには, 両材料の変形による張出しの形成が不可欠である。結晶金属が金属ガラスのガラス遷移温度近傍において流動さえできれば, 図 14 に示すように, ガラス遷移温度以上の過冷却液体状態において金属ガラスの流動応力が急激に減少して結晶金属の流動応力と同程度になる状態が生じる。よって, その時の流動応力が摩擦接合時に付加する圧力 (摩擦圧力) よりも低くければ, 金属ガラスと結晶材料の両方が変形することによって張出しが形成されて接合するのである。

5. おわりに

材料を工業化するにあたっては, 2 次加工プロセス技術, すなわち, 切る, 曲げる, 接合するという技術の確立が不可欠である。これまで不可能であると考えられてきた金属ガラスの接

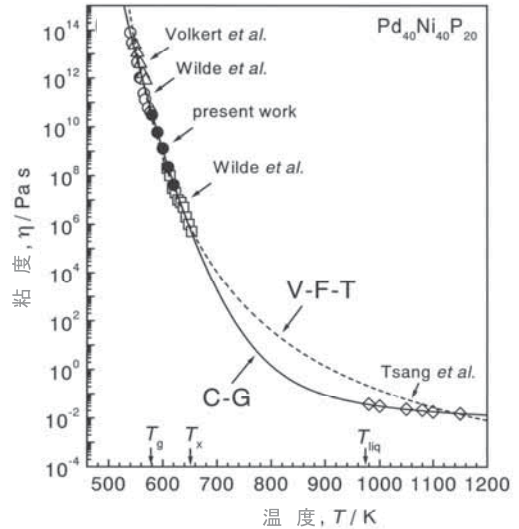
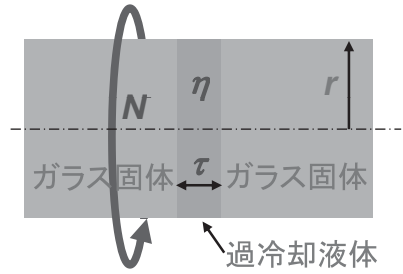


図 12 金属ガラスの摩擦接合に適用される回転型平行円板粘性モデルと Pd 基金属ガラスの過冷却液体状態における粘度の温度依存性

合が可能になったことから, 金属ガラスの 2 次加工プロセス技術の確立に目処が立ったものと考えられる。特に, 金属ガラスを結晶金属と接合できることが明らかになったことから, 金属ガラスの応用範囲が格段に広がるものと期待できる。今後は, 金属ガラスを酸化物ガラスやセラミックなどの無機材料あるいは高分子などの有機材料と接合する技術も開発されていくものと考えられる。今後の進展に期待したい。

参考文献

- [1] T .Masumoto ,Mater .Sci .Eng . ,A 179 / A 180 , (1994) 8 - 16 .
- [2] A .Inoue : Bulk Amorphous Alloys Preparation and Fundamental Characteristics ,Trans .Tech .Publications NH (1998) .
- [3] W .L .Johnson ,“Bulk Glass-Forming Metallic Al-

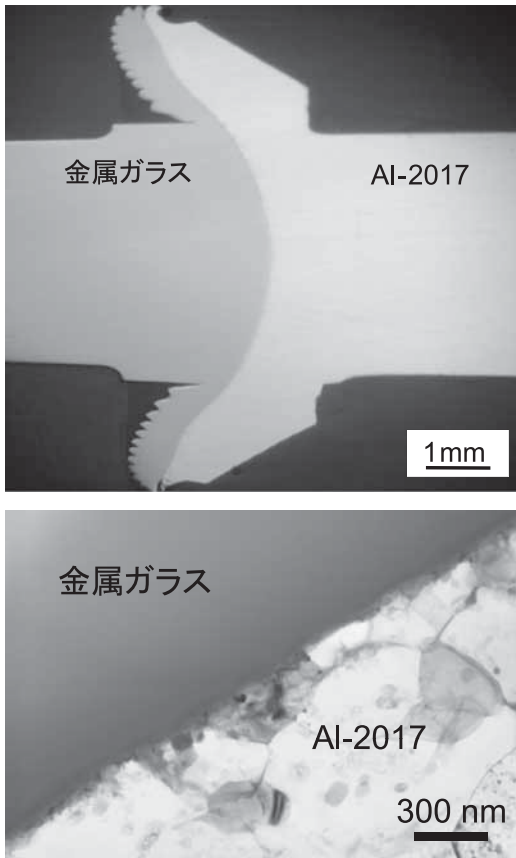


図13 Zr₄₁Be₂₃Ti₁₄Cu₁₂Ni₁₀ 金属ガラスと Al-2017 合金とを摩擦接合した試料の断面写真と接合界面近傍の透過電子顕微鏡写真

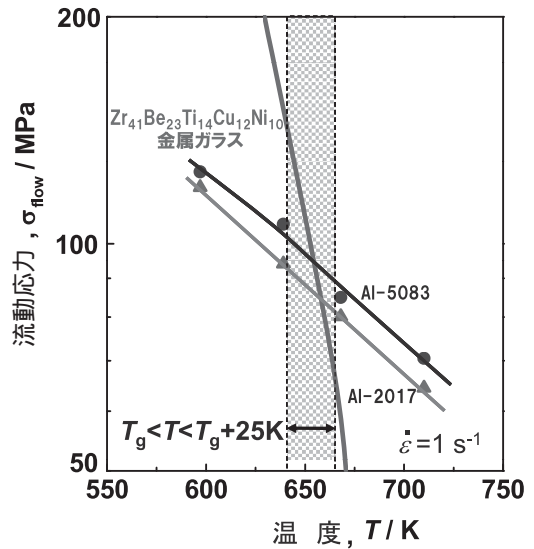


図14 ガラス遷移温度近傍における Zr₄₁Be₂₃Ti₁₄Cu₁₂Ni₁₀ 金属ガラスと Al 合金の流動応力の温度依存性

loys: Science and Technology”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 554 (1999), 311 - 339 .

[4] Y .Kawamura ,T .Shibata ,A .Inoue and T .Masumoto ,Scripta Mater ., 37 (1997) ,431 - 436 .

[5] Y .Kawamura and Y .Ohno ,J Mater ., 42 (2001) ,717 - 719 .

[6] Y .Kawamura and Y .Ohno ,Scripta Metall , 45 , (2001) ,279 - 285 .

[7] Y .Kawamura and Y .Ohno ,Scripta Metall , 45 , (2001) ,127 - 132 .

[8] Y .Kawamura and Y .Ohno ,Mater .Trans ., 42 , (2001) ,2476 - 2478 .

[9] 庄司卓央 ,河村能人 ,大野恭秀 ,日本金属学会誌 , 66 , (2002) ,1055 - 1062 .

[10] T .Shoji ,Y .Kawamura and Y .Ohno ,Mater .Sci . Eng ., A 375 - 377 (2004) ,394 - 398 .

[11] Y .Kawamura ,Mater .Sci .Eng ., A 375 - 377 , (2004) ,112 - 119 .

[12] 河村能人 ,金属 , 75 (2005) ,113 - 120 .

[13] 河村能人 ,エレクトロニクス用途におけるガラスの超精密加工【技術全集】技術情報協会 , 2008 , 437 - 447 .

[14] 中田一博 ,新機能材料 金属ガラスの基礎と産業への応用 (2009) ,410 - 422 .

[15] Y .Kawamura ,S .Kagao and Y .Ohno ,Mater . Trans ., 42 (2001) ,2649 - 2651 .

[16] Y .Kawamura and A .Chiba ,“Impact Engineering and Application” eds .A .Chiba ,S .Tanimura and K .Hokamoto ,Elsevier Science Ltd . ,Oxford ,UK , (2001) ,273 - 278 .

[17] Y .Kawamura ,Y .Ohno and A .Chiba ,Mater .Sci . Forum , 386 - 388 (2002) ,553 - 558 .

[18] Y .Kawamura ,T .Shoji and Y .Ohno ,J .Non-Crystalline Solids , 317 (2003) ,152 - 157 .

[19] S .Kagao ,T .Shoji ,Y .Kawamura and Y .Ohno ,Mater .Sci .Eng ., A 375 - 377 (2004) ,312 - 316 .

[20] J .H .Kim and Y .Kawamura ,Scripta Mater ., 56 , (2007) ,709 - 712 .

[21] Y .Kawamura and A .Inoue ,Appl .Phys .Lett ., 77 , (2000) ,1114 - 1116 .

[22] Y .Kawamura ,T .Nakamura ,H .Kato ,H .Mano and A .Inoue ,Mater .Sci .Eng ., A 375 - 377 (2004) ,674 - 678 .

[23] 河村能人 ,新機能材料 金属ガラスの基礎と産業への応用 (2009) ,87 - 96 .

[24] T .Ohkubo ,T .Shoji ,Y .Kawamura and K .Hono , Scripta Mater ., 53 (2005) ,493 - 497 .