



次世代機械材料「金属ガラス」の特性と加工

寺島 岳史*

Properties and Processing of Metallic Glass

Takeshi TERAJIMA*

1. 緒言

金属ガラスはアモルファス合金の中でも特にガラス形成能が高く、明瞭な過冷却状態を示す合金の総称である。金属ガラスは三つの経験則に当てはまる特定の合金組成において多く見いだされている^(1,2)。

- (1) 3成分以上の多元系である
- (2) 構成原子の原子半径が互いに約12%以上異なる
- (3) 構成元素同士が負の混合熱をもち、化合物がエネルギー的に安定である

現在までに Mg 基⁽³⁾, Zr 基^(4,5), Fe 基^(6,7), Pd 基⁽⁸⁾, Ni 基⁽⁹⁾をはじめとした多数の金属ガラスが開発されている。

一般的にバルク金属ガラスは液相の無秩序な原子配列を凍結するために合金溶湯を急冷凝固して作製する。金属ガラスは融点×0.6程度の温度領域において準安定な過冷却状態が存在するため従来のアモルファス合金と比較してアモルファスを形成（ガラス化）しやすい。大小の原子半径を持つ構成元素が混在して、元素間に負の相互作用が働いている液体では無秩序充填が高まると共にその局所構造が平衡状態の結晶相とは異なる長範囲相互作用を持ったものになることが異常散乱X線回折法などを用いた構造解析により明らかにされている⁽¹⁰⁻¹²⁾。その結果、固/液界面エネルギーが増大して結晶の核生成が抑制される。また拡散能が低下して粘性が増大する。結晶化を起こすためには長周期の原子再配列が必要であるが拡散能が低下している過冷却状態ではその再配列が困難であるため金属ガラスはアモルファスを形成し易い。

ガラス形成能の尺度としてしばしばガラス化臨界冷却速度 R_c が用いられる。表1に代表的な金属ガラスの作製可能な最大の厚みと、臨界冷却速度 R_c を示した。従来

の Au-Si 系アモルファス合金の R_c は数万 K/s 以上であるのに対し、Fe 基金属ガラスの R_c は約 1000K/s, Zr 基金属ガラスの R_c は 1-100K/s, Pd 基金属ガラスの R_c は 0.1K/s である。従来のアモルファス合金は R_c が高いため厚さ 50 μ m 以下の箔帯や直径 100 μ m 以下の線材しか得られなかったが、金属ガラスは比較的遅い冷却速度でもアモルファスを形成するため合金種によってはセンチメートル級の大きさを持つバルクアモルファス体の作製が可能である。バルク金属ガラスの出現はアモルファス合金の産業応用を拡大するだけでなく、接合や加工を可能にした点で重要な意味を持つ。

2. 金属ガラス

2.1 熱的挙動

図1に金属ガラスの典型的な熱的挙動を示した。金属ガラスは非平衡材料であるため同じ温度でも液相から急冷した場合と、室温から加熱した場合では相変態の様相が異なる。つまり液相から急冷すると準安定な過冷却状態を経てアモルファスのまま非平衡凝固する。一方で金属ガラスを室温から徐々に加熱していくとガラス転位温度 T_g 付近において吸熱して過冷却状態に移行する。更に昇温して結晶化温度 T_x に達すると直ちに結晶化して原子再配列による余剰エネルギーを放出しながら熱力学的

表1 金属ガラスの最大ガラス化直径と臨界冷却速度

Alloy systems	Maximum thickness (mm)	Critical cooling rate R_c (K/s)
Au-Si	50 μ m	>10000
Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)	3	1000
Mg-Ln-(Ni, Cu) (Ln=lanthanide)	7	400
Zr-Al-TM	30	1-100
Pd-Cu-Ni-P	75	0.1

*准教授 機械工学科

Associate Professor, Dept. of Mechanical Engineering

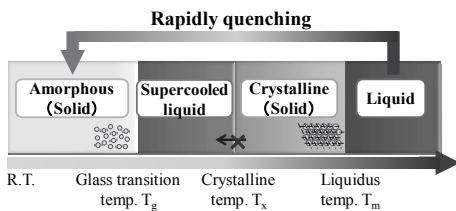


図1 金属ガラスの熱的挙動

に平衡な金属間化合物を生成する。従来のアモルファス合金がアモルファス相から直接結晶相に転移するのに対し、金属ガラスは過冷却状態を経てから結晶化する点で様相が異なる。過冷却状態では温度にもよるがチューインガム程度の流動性を示すため、融点よりも低い温度で超塑性加工や接合などが可能である。過冷却状態は結晶金属には存在しないため、全く新しい加工プロセスの創成が期待できる。金属ガラスのアモルファス相と過冷却状態は可逆的に転移するが、一度結晶化すると再度液相から臨界冷却速度 R_c 以上で急冷しない限りアモルファス相には戻らない。これが金属ガラスの接合、加工を難しくしている。

2.2 特徴

図2に金属ガラスと結晶金属の典型的な応力-歪み曲線を示した。金属ガラスは原子配列が不規則性で特定のすべり面が存在しないため類似する結晶合金よりも高強度で耐疲労特性に優れ、歪みに対して破断まで弾性的に変形する。また弾性率は類似する結晶合金と比較して概ね1/3であるが引張強度は3倍を有する。例えばMg合金の強度が300MPaであるのに対しMg基金属ガラスの強度は800MPaであり、SUS304 ステンレス鋼が1400MPaなのに対しFeCoBSiNb金属ガラスは4400MPaである。金属ガラスは弾性限界が高いため歪みエネルギーの蓄積

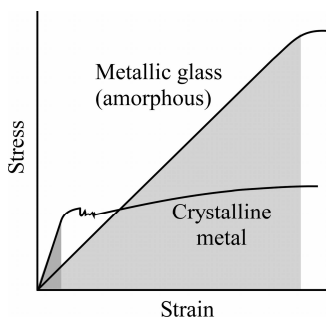


図2 金属ガラスと結晶金属の一般的な応力ひずみ曲線

限界（図2の塗りつぶし部分）が高く、スプリングなどの高反発材料として実用化されている⁽¹³⁾。

また金属ガラスには結晶粒界が存在しないことから均質な酸化被膜を形成する。そのためZr, Ti, Cr, Alなどを含む金属ガラスは耐食性に極めて優れる。既にFe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₁₅B₁₀金属ガラスは、工場のはんだ浴槽の耐食内壁として実用化している。しかしながら耐食性に優れることは、裏を返せば反応性に乏しいことでもあり、はんだ接合が困難な事を意味している。はんだ接合を可能にする金属ガラスの表面改質については後述する。

その他にも金属ガラスは水素吸蔵性⁽¹⁴⁾、水素透過性⁽¹⁴⁾、軟磁気特性⁽¹⁵⁾などを示す。そのため構造材料、微小機械部品(MEMS)、燃料電池セパレータ、高純度水素分離膜、磁気ヘッド、生体材料などの幅広い分野で産業応用⁽¹⁶⁾が期待されている。

このように金属ガラスは様々な優れた特性を持つが、接合を始めとする実装技術が確立していないため実用化が遅れていた。この問題に対し現在までにレーザ溶接⁽¹⁷⁾、電子ビーム溶接⁽¹⁹⁾、摩擦圧接^(20, 21)、摩擦攪拌接合^(22, 23)、超音波接合⁽²⁴⁾、パルス通電圧接⁽²⁵⁾などによる金属ガラスの接合が試みられ、合金の種類と大きさに制限は有るが溶接に成功している。

2.3 金属ガラスの接合

金属ガラスを結晶化させることなく溶接するためには、継手の溶融部を臨界冷却速度 R_c 以上で急冷する必要がある。もし R_c よりも遅いと直ちに結晶化して脆い金属間化合物を生成する。金属間化合物の生成は継手を脆弱化するため通常は望まれない。そこでこれまでに金属ガラスの溶接法が幾つか検討されてきた。接合法は温度によって液相接合、過冷却液体接合、低温接合に大別される。

図3に金属ガラスの一般的なCCT（連続冷却相変態曲線）曲線を示した。金属ガラスは液相から冷却する際に温度履歴がCCT曲線よりも左側を通ればアモルファスを形成し、交差または右側を通れば結晶化を起こす。つまり液相接合においてCCT曲線の先端(ノーズ)に交差しないような冷却速度で急冷すれば継手の結晶化を防ぐことができる。しかしながら溶融部の周りには必ず熱影響部(HAZ)が存在し、例え溶融しなくても温度履歴がCCT曲線に交差すれば結晶化する。溶融部は溶融によって構造緩和の履歴が初期化されるが、熱影響部は構造緩和が進行し続けているので結晶化の注意が必要である。

液相接合の例としてはレーザ溶接や、電子ビーム溶接などが挙げられ、現在までに板材や箔帯のビードオンプレート溶接が可能である。これらは高速に溶接すること

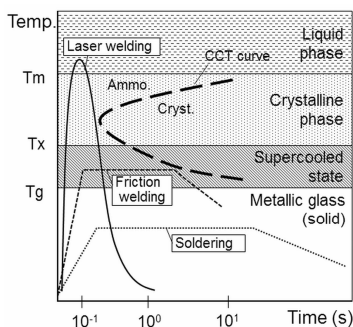


図 3 金属ガラスの連続冷却変態曲線 (CCT 曲線) と各種接合法の温度履歴

が可能であるが、一方でレーザビームが貫通する薄板や箔帯にしか適用できない。

過冷却状態でも温度履歴が CCT 曲線よりも左に位置すれば過冷却状態を保つことができる。合金の種類によっては数分の潜伏期間があるが構造緩和の進み具合によっては極端に短くなる。温度が T_g 以下になると急速に粘性が低下し、 T_x 以上になると直ちに結晶化する。そのため過冷却状態接合は継手の温度を T_g から T_x の範囲に制御する必要がある。過冷却液体接合の例としては摩擦圧接、摩擦攪拌接合、超音波接合が挙げられる。摩擦圧接は突合せた試験片を相対的に回転させて発生した摩擦熱で接合する接合法である。摩擦により摺動面は発熱するが、一方でガラス転位温度に達すると過冷却状態に移転して粘性率が低下するため摩擦力が減少する。結果的にこれらのバランスが釣り合い、継手はガラス転位温度付近に自発的に保たれるとされている。過冷却状態の粘性流動を利用して接合を行い、過冷却の潜伏時間内に摺動を止めれば急冷することなくアモルファスの継手を得ることができる。

低温接合の例としてははんだ接合が挙げられる。はんだ接合 (例えば SnAgCu はんだの接合温度は約 573K) は金属ガラスの T_g (Zr 基金属ガラスの T_g は約 680K) 未満で実施されるので金属ガラスを熱的に結晶化させることなく接合が可能である。また金属ガラスを変形させずに接合できる唯一の接合法である。

既に述べたように金属ガラスは機械的性質、化学的性質、磁気的性質、過冷却状態の粘性流動性などにおいて従来の結晶金属には見られない特異な性質を有している。これらの特性を利用してチョークコア⁽²⁶⁾、ゴルフクラブヘッド⁽²⁷⁾、テニスラケット、携帯電話用筐体⁽²⁷⁾、光ファイバー接続端子⁽²⁸⁾、光学ミラー⁽²⁹⁾などに応用されている。これらの多くは金属ガラス単体を利用したものであるが、

更に応用を広げるためには金属ガラスを適材適所で接合して複合的に用いるのが有効であると考えている。そのためには金属ガラスを加工 (接合、切削、成形を含む) できなければ真価を発揮することはできない。次の章では金属ガラス加工の一端として金属ガラスの溶射コーティング、及び金属ガラス表面の Cu メタライズを紹介する。

3. 金属ガラスの溶射コーティング

3.1. 高速フレイム溶射 HVOF による複合金属ガラス皮膜の作製

金属ガラスの原子配列は長周期的な規則性を持たず特定のすべり面が無いため破断まで弾性変形をして高強度である。また結晶粒界が無いため粒界腐食が起こりにくく耐腐食性に優れる。このような優れた特性を持つ金属ガラスを各種材料表面にコーティングすれば母材の特性を維持しながら表面に強度と耐食性を付与することができる。

高速フレイム溶射 HVOF (High Velocity Oxygen Fuel Spraying) は緻密な厚膜を高速に得られることから産業界で注目されている。HVOF は灯油などの燃料を燃焼させたフレイムに各種原料粉末を混合して加熱と加速を行い、基板上に吹き付けて皮膜を得る溶射法である。プラズマ溶射よりも相対的にフレイム温度が低いことに特徴がある⁽³⁰⁾。本研究は HVOF を用いた $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス溶射皮膜の作製、及び WC/12Co サーメットを複合化してその摩擦係数の低減と耐摩耗性の向上を行うことを目的としている。

3.2. 方法

WC/12Co サーメット粉末 ($\phi 5\text{--}25\mu\text{m}$) は焼結パルクから造粒した。 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス粉末 ($\phi 10\text{--}25\mu\text{m}$) はアーク溶解で合金化した母合金からガスアトマイズ法で作製した。示差走査熱量測定 (DSC) で測定した $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスの T_g 、 T_x はそれぞれ 875K、941K であった。本実験で用いた高速フレイム溶射装置の概形を図 4 に示す。混合した原料粉末を灯油/酸素フ

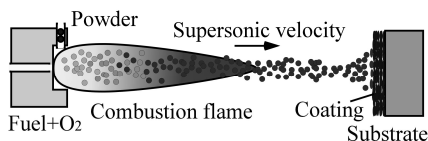


図 4 高速フレイム溶射 (HVOF)

レームに導入して加熱すると同時に超音速まで加速して基板に衝突させることで皮膜を形成する。基板は表面をブラスト加工したステンレス鋼 SUS304 (厚み 5 mm) を用いた。作製した複合溶射皮膜の組織は走査型電子顕微鏡, 光学顕微鏡, X 線回折(XRD)で評価した。硬さはビッカース硬さ試験機で行った。摩擦係数測定と摩耗量測定は, ボールオンディスク摩耗試験機と往復摺動試験機で行った。

3.3. 複合溶射皮膜と摩耗特性

原料粉末に WC/12Co を 0, 5, 10, 20% の比率で混合して成膜すると, それぞれ 0, 2, 4, 8% の WC/12Co が皮膜に内包された。およそ原料粉末の WC/12Co 含有率の 40% が皮膜に取り込まれる。皮膜中の WC/12Co の含有量はフレームの燃焼温度を上げるに依り増加するが, アモルファスの $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 皮膜が得られる温度条件を優先させるとフレーム温度の上限を低く設定する必要がある。WC/12Co の収率をある程度低下させることは避けられない。

図 5 に WC/12Co を 10% 含む原料粉末と得られた溶射皮膜の XRD の結果を示した。回折角 35° から 50° にアモルファス特有のハローパターンが観察される。これは原料の $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス粉末がアモルファスを維持したまま皮膜を形成していることを意味している。HVOF 法では大部分の金属ガラス粉末が融点に達しておらず, 過冷却液体状態域 ($\Delta T = T_x - T_g = 66\text{K}$) で飛行しながら基材に超音速で衝突, 扁平化してガラス相の皮膜が得られる⁽³⁰⁾。溶射皮膜の形成を原料粉末同士の微視的な接合と考えれば, 過冷却状態で粘性流動性を持った金属ガラスが衝撃で超塑性変形しながら接合したと捉えるこ

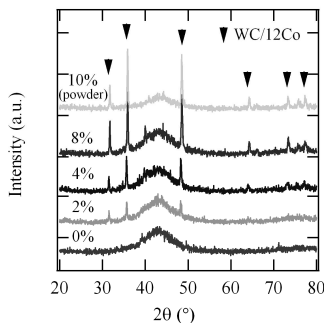


図 5 WC/12Co- $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 複合溶射皮膜の X 線回折パターン⁽³¹⁾

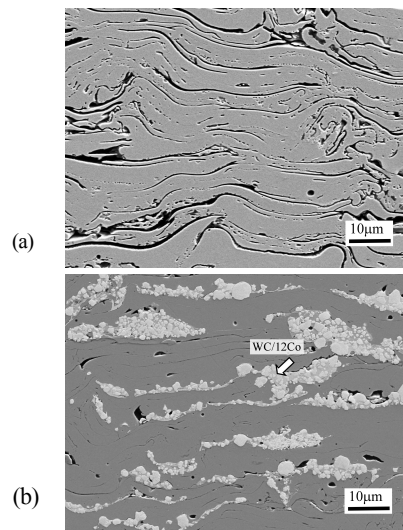


図 6 (a) 0%WC/12Co- $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 及び (b) 8%WC/12Co- $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 複合化皮膜の断面 SEM 像⁽³¹⁾

とができる。過冷却液体接合では急冷の必要ないので均質なアモルファスの皮膜を比較的容易に得ることができる。これは金属ガラス特有の性質を巧みに利用したプロセスである。

図 6 に WC/12Co を (a)0%-、及び(b)8%含む WC/12Co- $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス複合溶射膜の断面写真を示した。WC/12Co が 0%ではラメラ状の $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス層がトラバースごとに積み重なった組織を形成し, 層間には比較的多くの空隙が観察された。一方で WC/12Co を 8%含む皮膜は緻密化している。高い運動量を持つ WC/12Co が $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスとの衝

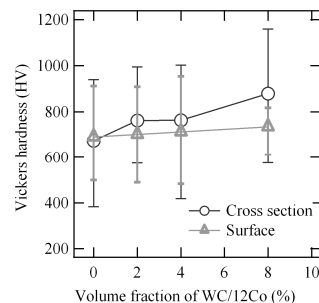
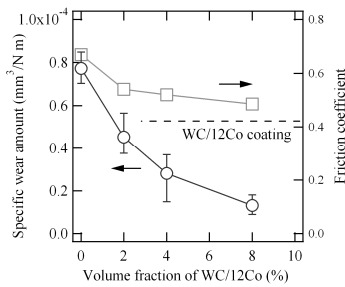
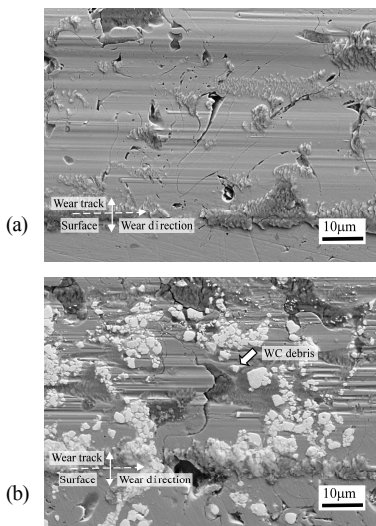


図 7 WC/12Co- $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 複合溶射皮膜の断面の Vickers 硬さ⁽³¹⁾

図8 摩擦係数と比摩耗量⁽³¹⁾

突することにより高密度化を促がしている。それに従い見かけの Vickers 硬さも向上して、WC/12Co の含有量を 0 から 8% に増加すると皮膜表面の Vickers 硬さは 660HV から 870HV に上昇した(図 7)。一方で断面の見かけ硬さは、WC/12Co 量に関わらず 660HV 前後で変化の幅はほとんど無かった。これらの異方性は WC/12Co が偏平化して皮膜を形成していることに起因している。

図 8 に比摩耗量と摩擦係数を示した。比摩耗量は WC/12Co を 0 から 8% に増加すると $0.8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ から $0.1 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ に低減する。摩擦係数も 0.65 から 0.5 に低減され WC/12Co 単体の摩擦係数である 0.42 に近接していくことが分かった。図 9(a) に摩耗試験後の $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスの摩耗痕を、(b) に WC/12Co-

図9 摩耗試験痕 (a) $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ (b) 8% WC/12Co- $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 複合溶射皮膜⁽³¹⁾

$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス複合皮膜の摩耗痕を示した。 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスの摩耗痕には一部に島状の付着物が観察された。摩耗による局所荷重と熱により過冷却状態に移行した金属ガラスが凝着したためと推測している。一方で WC/12Co- $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス複合皮膜は金属ガラス単体よりも深い摩耗傷が摺動方向と平行に観察されていることから WC/12Co の一部が脱落して摩耗に関与していると考えられる。

金属ガラス特有の過冷却状態を適当に利用すれば良質なアモルファスの皮膜を比較的簡単に得ることができる。またサーメット粉末を複合化すれば金属ガラス皮膜に耐摩耗性、硬さ、摩擦係数の低減などの特性を追加することが可能である。

4. 金属ガラス表面の Cu メタライズ

4.1. 金属ガラスの低温接合

金属ガラスの汎用的接合法としてはんだ接合がある。はんだ接合が有利な点は低温接合が可能なことである。例えば鉛フリーはんだ Sn-3Ag-0.5Cu は約 573K で接合が可能で、これは多くの金属ガラスのガラス転位温度よりも低いため熱的な結晶化を起こすことなく接合することができる。しかし問題点は Cu-Zr 系金属ガラス（例えば $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ ）の表面は強固な酸化被膜で覆われているためはんだが全くぬれないことである。

金属ガラスの酸化被膜とはんだによるぬれ性の関係については既に幾つかの報告がある。A. Imai らは $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 金属ガラスに対して超高真空中で Ar イオンビームスパッタリングを行い表面の酸化被膜の除去を行った。そこに Ag 薄膜を数 nm 堆積させると大気に曝した後もはんだによるぬれが良好に保たれることを明らかにした⁽³²⁾。H. Nishikawa らは鉛フリーはんだによる各種金属ガラスのぬれ性について調査を行い、Pd 基以外の Zr 基金属ガラスなどは酸化被膜が強固なため全くぬれないことを報告している。そして酸化被膜の除去を目的として各種フラックスの併用なども試みているがぬれ性を改善するまでには至っていない⁽³³⁾。H. Abe らは Cu-Zr-Ti 系金属ガラスをフッ酸に浸漬して、イオン化傾向の違いから Zr と Ti を選択溶解して表面に Cu 薄膜を析出させる事に成功している⁽³⁴⁾。ただし得られた Cu 薄膜は多孔質であり、尚且つ金属ガラスの酸化被膜上に堆積していたため、Cu 薄膜がはんだに溶解すると酸化被膜が露出してぬれが極端に悪化する問題があった。S. Tamura らは、はんだ浴槽に浸した Zr 基金属ガラスに対し超音波を与えてキャビテーション効果により物理的に酸化被膜を除去する

実験を行った⁽³⁵⁾。その結果はんだをぬらすことには成功したが超音波ホーンの極近傍のみしか被膜除去効果がないなど実用面での課題は多い。これらに共通する問題点は、金属ガラスが大気と接触して一度酸化被膜が形成すると除去は相当困難な事である。そこで我々は酸化被膜が形成する前の溶湯の段階で Cu 箔を溶着することで酸化被膜の形成を抑止するアイデアを着想した。本章では $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスに対する Cu 箔の溶着、微細組織、温度履歴シミュレーションについて論じる。

4.2 試料作製方法

$\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ (atom%)母合金は純度 99.9%以上の原料金属をアーク溶解して作製した。示差走査熱量測定 DSC で予め測定した $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの熱物性値はガラス転位温度 $T_g=682\text{K}$ 、結晶化温度 $T_x=787\text{K}$ 、平衡相の液相点温度 $T_m=1143\text{K}$ である。

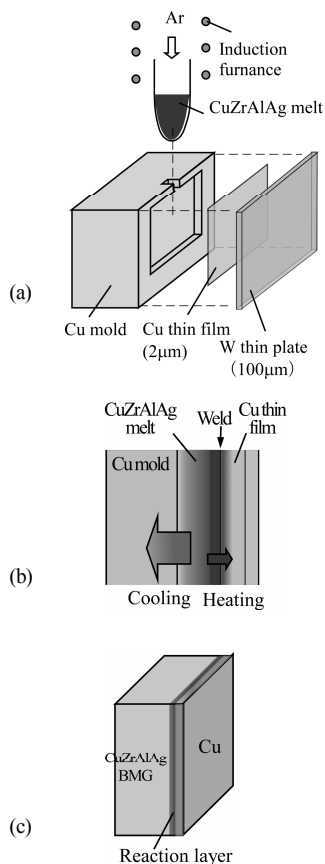


図 10 Cu メタライズ $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの (a) 作製方法, (b) クラッド過程の概念図, (c) 完了

Cu 箔の溶着プロセスは真空容器内で実施されその概略を図 10 に示した。(a)十分な大きさを持つ Cu 鋳型の側面に $30 \times 25 \times 2\text{mm}$ の凹みを切削加工する。Cu 箔 (膜厚 $2\mu\text{m}$) を均一に貼り合わせたタングステン支持板 (板厚 $100\mu\text{m}$) でその凹みを塞いで固定する。その後 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 母合金を石英管ノズル内で誘導加熱溶解して、溶湯が 1473K になった時点で Cu 鋳型の凹みと Cu 箔との間に射出鋳造する。(b)Cu 箔 (融点 1356K)は溶湯の余熱で瞬時に半溶融して金属ガラス溶湯と溶着する。一方で溶湯は Cu 鋳型に抜熱されて急冷凝固する。(c)結果的に Cu 箔の溶着と $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金のガラス化を同時に進行させることができる。W 薄板は融点が高いため溶着には直接関与せず、後で簡単に取り外すことができる。

Cu 箔と $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの溶着界面の微細構造は透過型電子顕微鏡 TEM (JEOL, JEM-4000EX), 走査型電子顕微鏡 SEM (HITACHI, SU-70) を用いて分析した。また Cu 溶着膜による酸化被膜形成の抑止効果を検証するためにオージェ電子分光 AES (ULVAC PHI, PHI680S) を用いて酸素濃度の表面深さプロファイルを測定した。ぬれ性は $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス上に Sn-3Ag-0.5Cu はんだを 543K で 1 分間にぬらした後にぬれ広がりを観察して評価した。

4.3 温度履歴の計算方法

Cu 箔および $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスが溶着過程で経た温度履歴を明らかにするために一次元非定常熱伝導計算を行った。金属ガラス試験片は平面寸法 ($30 \times 25\text{mm}$) に対して厚み (2mm) が小さいため、厚み方向を軸とした一次元モデルと見なした。材料区分と設定値はそれぞれ

A	B	C	D
Cu mold	$\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$	Cu film	W plate
50mm	2mm	2μm	100μm

図 11 溶湯付近の計算モデル

表 2 材料データ

Region	Material	Thickness	Initial temperature (K)	Thermal diffusivity (m^2s^{-1})
A	Cu	50 mm	300	$1.2 \times 10^{-4} (300\text{K}) - 3.3 \times 10^{-5} (1503\text{K})$
B	$\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$	2 mm	1473	$2.8 \times 10^{-6} (300\text{K}) - 5.6 \times 10^{-6} (1475\text{K})$
C	Cu	2 μm	300	$1.2 \times 10^{-4} (300\text{K}) - 3.3 \times 10^{-5} (1505\text{K})$
D	W	100 μm	300	$6.6 \times 10^{-5} (300\text{K}) - 3.5 \times 10^{-5} (1400\text{K})$

れ図 11 と表 2 にまとめた。区分は順に Cu 鋳型 (厚み: 50mm) / Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 金属ガラス (2mm) / Cu 箔 (2μm) / W 薄板 (100μm) とした。それぞれの区分に設定したメッシュにフーリエの式 (1) を適用して差分法により温度の時間変化を計算した。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q \quad (1)$$

ここで T, t, x, q, a はそれぞれ温度, 経過時間, 位置, 内部発熱, 熱拡散率である。溶着プロセスは真空容器内で行われるため Cu 鋳型と W 薄板の外壁は断熱境界とした。金属ガラス溶湯を鋳込んだ瞬間を $t=0s$ とし, 溶湯の初期温度は 1473K とした。Cu 鋳型, Cu 箔, W 薄板は 300K とした。Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 金属ガラスの熱拡散率 (300K ~ 1450K) は類似した特性を持つ Cu₃₀Zr₅₅Al₁₀Ni₅ 金属ガラスの値を引用した⁽³⁶⁾。Cu の熱拡散率は固相から液相までの連続した温度域(300K-1505K)でその比熱と熱伝導率の積から算出した^(37, 38)。W の熱拡散率も同様に算出した (300K-1400K)⁽³⁸⁾。非平衡凝固では原子配列の構造緩和が進む前に凍結されるため結晶化に伴う熱放出 (DSC で測定した結晶化エンタルピーは $\Delta H=3.6 \text{ kJ/mol}$ ⁽³⁹⁾) は無く, また冷却速度が極端に速いので潜熱は加味していない。

4.4 溶着界面の微細組織

作製した試験片の溶着面は銅光沢を示し, ほぼ全面が溶着した。図 12 は Cu 箔溶着 Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 金属ガラスの断面 SEM 像である。中央の黒色部分が Cu 箔で, 下半分の灰色部分が Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 金属ガラスである。Cu 箔と Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 金属ガラスは広い範囲でボイドが観測されず金属組織的に連続的に接合している。Cu 箔は完全に合金化することなく溶着していることから, 組成の相互拡散が進む前に溶着が完了したと推測される。一般にス

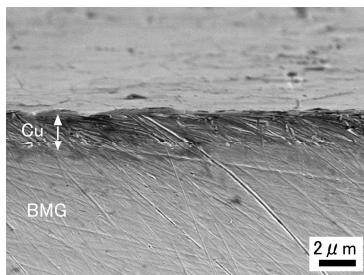


図 12 Cu メタライズ Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 金属ガラスの断面 SEM 像⁽⁴⁰⁾

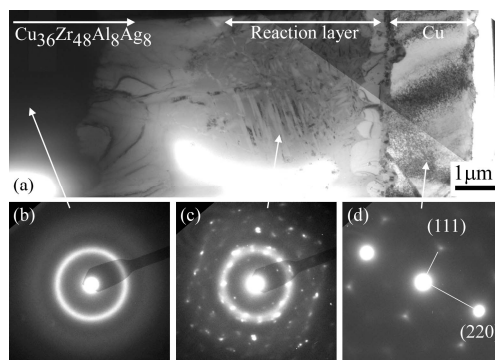


図 13 (a) Cu メタライズ Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 金属ガラスの TEM 明視野像。 (b), (c), (d) はそれぞれ金属ガラス, 反応層, Cu 箔層の電子回折⁽⁴⁰⁾。

パッタリングやメッキによる Cu コーティングの密着は分子間力によるものであるが, 本研究で実施した溶着の原動力は金属結合である。そのため Cu 箔と Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 金属ガラスの密着は強固であり, また大気が溶着界面に入り込む隙間も存在しない。

図 13(a) は Cu 箔と Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 金属ガラスの界面を深さ方向にマイクロサンプリングした極薄試料の TEM 明視野像である。2μm の Cu 箔の下に 4μm のデンドライトの反応層が形成し, 更に 2μm の結晶/アモルファス混合層, Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 金属ガラスへと続く連続な組織が観察された。図 13(b), (d) は Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 金属ガラスおよび Cu 箔部分の電子線回折でありそれぞれアモルファスおよび cubic-Cu であることが確認された。図 13(c) は反応層の電子線回折である。4 元系合金の非平衡組織のため正確な相同定は難しいが微結晶で構成されている。

図 14(a) に Cu 箔溶着 Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 金属ガラスの AES 分析結果を示す。溶着した直後の試料表面からは Cu-LMM, C-KLL, O-KLL が検出された。C は付着した有機物の由来である。Cu 溶着層をスパッタリングで取り除くと Cu-LMM, Zr-MNN, Ag-MNN が検出された。図 14(b) に表面をスパッタリングしながら測定した AES 深さプロファイルを示す。最表面に Cu の酸化被膜が観察されるがそれ以降は酸素の濃化層は観察されなかった。Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 金属ガラスは酸化被膜を形成する前の溶湯の段階で Cu 箔と溶着し, その後 Cu 箔は酸化被膜の形成を抑止する役割を果たしたと考えられる。

検出された Cu はスパッタリング時間 0-50min (Cu 箔層) では一定値を示し, スパッタリング時間 50-140min (反応層) では連続的に減少させながら最終的に Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈ 金属ガラスの組成に収束する。逆に Zr は Cu 箔層では検

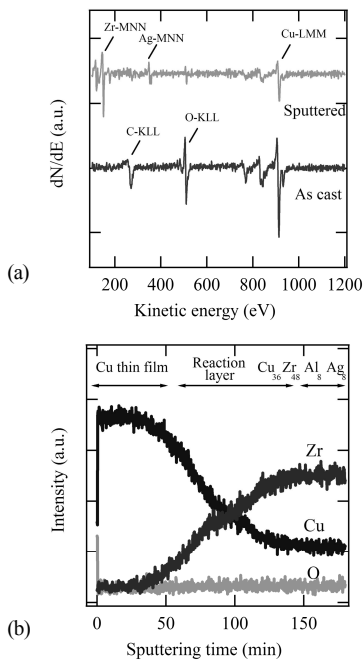


図 14 (a) Cu メタライズ $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの AES スペクトル. (b) AES 深さプロファイル⁽⁴⁰⁾.

出されないが、反応層では連続的に組成を増加して最終的に $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの組成に収束する。ここで Cu 箔層（膜厚 $2\mu\text{m}$ ）のスパッタリングに 50min かかるとするならばスパッタリング速度は $0.04\mu\text{m}/\text{min}$ と見積もることができ、反応層のスパッタリングに 90min かかることからその厚みは $3.6\mu\text{m}$ と概算できる。この厚みは図 13(a) の TEM 明視野像から読み取ったデンドライト反応層の厚みにほぼ一致し、組成変動と反応層の形成の関係が示唆される。Cu-Zr 系金属ガラスは最適な組成から組成がずれるとガラス形成能が極端に低下することが知られており、界面近傍の Cu の拡散によってガラス形成能が低下した部分が優先的に結晶化したと考えられる。

図 15(a), (b) は Sn-3Ag-0.5Cu はんだによる $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス単体、および Cu 箔溶着 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスのぬれを示している。 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス単体に対してはぬれを全く示さないが、Cu 箔溶着 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスに対してはぬれ接触角が 20° まで向上した。Cu 箔の溶着によりぬれ性が大幅に改善されることが証明された。

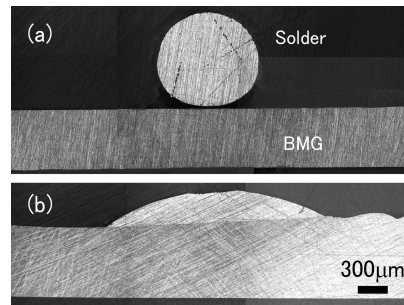


図 15 Sn-3Ag-0.5 はんだのぬれ (a) as-cast $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス, (b) Cu メタライズ $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス⁽⁴⁰⁾.

4.5 溶着過程の温度履歴

温度履歴計算の結果を図 16 に示す。区分は左から Cu 鋳型(Cu mold)/ $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金/Cu 箔(Cu film)/W 薄板(W plate)とした。 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯を Cu 鋳型に注入した直後を 0s として初期温度は 1473K とした。

経過時間が 75ms までは $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯は上に凸の温度分布を示す。これは $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯の余熱の一部が Cu 箔に伝熱していることを示している。Cu 箔と W 薄板の厚みは $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯と比較して約 20 分の 1 であり、更に外壁は断熱境界であるため Cu 箔は急速に昇温する。100ms 以降は $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯は主に Cu 鋳型によって抜熱されるため左肩下がり温度分布を示しながら冷却される。

図 17 は Cu 箔の区分内で最も $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯/Cu 箔界面に近接するメッシュの温度履歴である。 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯は瞬時に 1370K までに昇温して 50ms

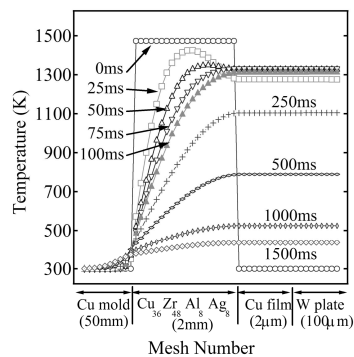


図 16 Cu 鋳型、 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス、Cu 箔、W 薄板の温度分布（計算値）⁽⁴⁰⁾.

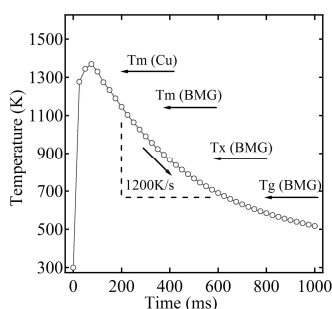


図 17 Cu 箔の冷却温度履歴 (計算値) ⁽⁴⁰⁾ .

程度保持される。Cu の融点は 1356K であることからこの短時間に Cu は溶融して溶着が完了する。その後 $t=200\text{ms}$ で $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス溶湯の融点 $T_m(\text{BMG})$ まで冷却され、 $t=650\text{ms}$ でガラス転位温度 $T_g(\text{BMG})$ に到達する。 $T_m(\text{BMG})$ から $T_g(\text{BMG})$ までの冷却速度を $(T_m(\text{BMG}) - T_g(\text{BMG})) / (650 - 200)$ と定義するならば、Cu 箔の冷却速度は約 1200K/s と計算され、 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金のガラス化臨界冷却速度 6.4K/s⁽¹¹⁾ を大きく上回る速度で急冷されていることが分かる。これらのシミュレーションの結果から Cu 箔の溶着と、 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金のアモルファス形成が短時間のうちに同時進行していることが理解できる。

5. 結論

次世代機械材料として期待される「金属ガラス」の基本的な特性、溶射コーティング、表面改質について総説した。金属ガラスは特に優れた特性を持つので単独で使用するのも良いが、異種材料と接合してこそその特性が生かせる。金属ガラスいかにして加工するかが産業応用の鍵である。

引用文献

- (1) A. Inoue: "Bulk Amorphous Alloys, Preparation and Fundamental Characteristics" ed.by A. Inoue, Trans Tech Publications, 1998, 1-116.
- (2) A. Inoue: "Bulk Amorphous Alloys, Practical Characteristics and Application" ed.by A. Inoue, Trans Tech Publications, 1999, 1-148.
- (3) A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita, and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L2248-L2251.
- (4) A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto: Mater. Trans.

JIM., 31(1990) 177-183.

- (5) A. Peker and W. L. Johnson: Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 2342-2344.
- (6) A. Inoue and J. S. Gook: Mater. Trans. JIM., 36 (1995) 1180-1183.
- (7) A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi, and A. Takeuchi: Mater. Trans. JIM., 38 (1997) 359-362.
- (8) A. Inoue, N. Nishiyama, and T. Matsuda: Mater. Trans. JIM., 37 (1996) 181-184.
- (9) H. S. Chen: Rep. Prog. Phys., 43 (1980) 353-432.
- (10) E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, A. Inoue, M. Kohinata, T. Masumoto: Mater. Trans. JIM, 31 (1990) 228-231.
- (11) E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto: J. Non Cryst. Solids, 150 (1992) 380-385.
- (12) E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto: Mater. Trans. JIM, 33 (1992) 873-878.
- (13) 大貫正秀, 山口哲男, 南口治義, 岩田幸一, 井上明久: まてりあ, 38 (1999) 215-253.
- (14) 山浦真一, 木村久道, 井上明久: 金属, 75 (2005) 48-53.
- (15) 牧野彰宏, 尾藤輝夫: 金属, 75 (2005) 95-100.
- (16) 井上明久, 西山信行: 金属, 75 (2005) 125-132.
- (17) Y. Kawahito, T. Terajima, H. Kimura, T. Kuroda, K. Nakata, S. Katayama, A. Inoue: Mater. Sci. Eng. B, 148 (2008) 105-109.
- (18) Y. Kawahito, Y. Niwa, T. Terajima, S. Katayama: Mater. Trans, 51 (2010) 1433-1436.
- (19) J. Kim, Y. Kawamura: Scr. Mater., 56 (2007) 709-712.
- (20) Y. Kawamura, Y. Ohno: Scr. Mater., 45 (2001) 279-285.
- (21) C. H. Wong, C. H. Shek: Scr. Mater., 49 (2003) 393-397.
- (22) Y. F. Sun, Y. S. Ji, H. Fujii, K. Nakata, K. Nogi: Mater. Sci. Eng. A, 527 (2010) 3427-3432.
- (23) D. Wang, B. L. Xiao, Z. Y. Ma, H. F. Zhang: Scr. Mater., 60 (2009) 112-115.
- (24) M. Maeda, Y. Takahashi, M. Fukuhara, X. Wang, A. Inoue: Mater. Sci. Eng. B, 148 (2008) 141-144.
- (25) Y. Kawamura, Y. Ohno: Scr. Mater., 45 (2001) 127-132.
- (26) NEC Tokin <<http://www.nec-tokin.com>>
- (27) Liquid Metal Technologies <<http://www.liwuidmetal.com>>
- (28) M. Ishida, T. Uehara, T. Arai, H. Takeda, Y. Yamaguchi, T. Taniguchi, M. Kobayashi, H. Ofune: Intermetallics, 10

- (2002) 1259-1263.
- (29) S. Hata, N. Yamada, Y. Saotome, A. Inoue, A. Shimokohbe: Proc. China-JPN. Biomaterial Symp. On Advanced Manufact. Eng., (1998) 81.
- (30) 福本昌宏, 大桑勇樹, 山田基宏, 安井利明, 本江克次, 中島浩二, 五十嵐貴教: 溶接学会論文集, 26 (2008) 74-79.
- (31) T. Terajima, F. Takeuchi, K. Nakata, S. Sdachi, K. Nakashima, T. Igarashi: J. Alloys Compd., 504S (2010) S288-S219.
- (32) A. Imai, M. Katayama, S. Maruyama, H. Nishikawa, T. wada, H. kimura, M. Fukuhara, T. Takemoto, A. inoue and Y. Matsumoto,: J. Mater. Res., 24 (2009) 2931-2934.
- (33) H. Nishikawa, K. Wongpiromsar, H. Abe, T. Takemoto, M. Fukuhara, A. Inoue: Mater. Trans., 50(2009)1326-1329.
- (34) H. Abe, K. Sato, H. Nishikawa, T. Takemoto, M. Fukuhara, A. Inoue: Mater. Trans., 50(2009)1255-1258.
- 10)S. Tamura, Y. Tsunekawa, M. Okumiya and M. Hatakeyama, J. Mater. Proc. Technol. 206 (2008) 322-327.
- (35) S. Tamura, Y. Tsunekawa, M. Okumiya and M. Hatakeyama: J. Mater. Proc. Technol., 206 (2008) 322-327.
- (36) Y. Waseda, H. Shibata and H. Ohta: Proc. Sohn Int. Symp. On Advanced Processing of Metals and Materials, edited by F. Kongoli and R.G. Reddy, TMS, 1(2006)649-658.
- (37) Y. Waseda, H. Ohta and H. Shibata: NPL Report CBTLM, S30 (2000).
- (38) G. K. White and M. L. Minges: Int. J. Thermophys., 18 (1997) 1269-1327.
- (39) Y. Zhang, H. Hahn: J. Non-Cryst. Solids, (2010), doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.028.
- (40) 寺島岳史, 木村久道, 井上明久: 高温学会誌, 37(2011)153-158.