

金属ガラスの接合

前田将克* 高橋康夫**

1. はじめに—金属ガラスを接合する意義

1990年代以降、非晶質合金の研究の多くは実用化を見据えたものに大きく様変わりした。その発端は、構成元素間の原子半径が大きく異なる三成分以上の多元系で、混合エンタルピーが大きな負の値をとる組成比の合金では、冷却速度が比較的低い条件でも非晶質状態を保持したまま固化させることが可能であるという経験則⁽¹⁾が見出されたことである。これにより、従来の非晶質合金創出に必須であった非常に高い冷却速度での凝固という条件が緩和され、粉末や薄帯に限られていた形状や寸法に自由度が得られるようになり、ニアネットシェイプ铸造等によるバルク状製品の製造⁽²⁾が可能になった。これらの新しい非晶質合金群は、無機ガラスと同様なガラス遷移を示すことから、金属ガラスと称されている。これら金属ガラスには、結晶質金属材料では得難い特性や機能を有するもの^{(1),(3)-(9)}が見出されており、工業的な魅力は急速に高まっている。

しかし、冷却速度の条件が緩和されたといえども、連続铸造で鉄鋼スラブのような規模で製造できるようになったわけではない。結晶質金属材料と比較して高い冷却速度が必要であることに変わりはなく、そのため、作製できる合金のサイズや形状には依然として大きな制約がある。従って、より大きく複雑な形状をした金属ガラス製品を作るには、小さな単純形状の部品を組み合わせて接合する技術が必要となってくる。接合技術が確立されていれば、異種材料との複合化により、金属ガラス材料の短所を補いながら長所を有効に活かすことも可能となる。

本稿では、まず金属ガラスや従来の非晶質合金に適用が試みられてきた接合技術について概観する。そして、それらの共通の課題として熱的安定性を取り上げ、その変化量に対する著者らの考え方を述べる。その考え方に立脚して、金属ガラスの超音波接合界面を評価した結果を紹介する。

2. 金属ガラスの接合とその課題

材料を接合する技術は、溶融溶接、ろう付け・はんだ付け、固相接合、機械的締結、そして接着に大別され、これらはさらに利用する現象やエネルギー態様によって細分化される。溶融溶接は、アークやレーザー等の熱源を用いて母材の接合界面近傍を局部的に溶融して接合する。ろう付けおよびはんだ付けは、母材を溶融させない代わりに融点の低い異種材料を用いる。固相接合は接合界面に融液を生成することなく接合する技術であり、機械的摺動やクリープ、拡散等の材料現象を利用する。機械的締結にはリベット、ねじ、焼きばめ等があり、接合界面での原子結合形成さえ必要としないため、母材を選ばない特長を有する。接着は、接合強度は高くないが作業簡便性に優れる。

これらの技術の中で、金属ガラスや従来の非晶質合金の接合に対して適用が試みられてきたものを初出論文の発表年の順に表1に列挙する。これまでに固相接合、溶融溶接、はんだ付けが試みられている。中でも、爆発圧接、超音波接合、スポット溶接は金属ガラスが登場する前の非常に早い時期から適用が考えられてきた接合法である。これらの接合法には、非常に短時間だけ界面にエネルギーを集中的に投入して接合組織を形成し、接合が完了するという特徴がある。接合界面に投入されたエネルギーは熱となるが、これに隣接した領域は接合プロセスでほとんど予熱される時間が与えられないため、接合界面近傍に非常に大きな温度勾配が生じる。この温度勾配は、Fourierの法則に従って大きな熱流束を生じ、接合部を急冷する。この特徴ゆえに、接合部を結晶化させずに金属ガラスを接合できるのである。しかし、これらの接合法も完成された技術ではない。接合部の形状やサイズに制約がある点をはじめとして、実製品に適用するにはまだ多くの課題を解決せねばならない。

金属ガラスの接合における最大の課題は、熱による金属ガ

* 大阪大学助教；先端科学イノベーションセンター(現在；大阪大学接合科学研究所)(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)

** 大阪大学教授；先端科学イノベーションセンター(現在；大阪大学接合科学研究所)

Welding of Metallic Glasses; Masakatsu Maeda*, Yasuo Takahashi**(Center for Advanced Science and Innovation, Osaka University, Suita, Present; Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Suita)

Keywords: *metallic glass, interfacial structure, thermal stability of amorphous state, ultrasonic bonding, thermal history*

2011年6月3日受理

ラスの特性劣化や機能喪失の抑制にある。そのためにも、結晶化の防止は必須の条件となる。金属ガラスの熱力学的状態は、その組成と温度における平衡状態とは異なるため、溶接をはじめとする熱を伴うプロセスにより結晶質の平衡相に変態する駆動力が常に働いている。そして、金属ガラスとナノ結晶の複合材料を形成する場合のように制御された結晶化⁽²⁶⁾でなければ、結晶化は金属ガラスの特性劣化や機能喪失を招く。例えば、 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 金属ガラスのガスタングステンアーク溶接(表1)では採用された全ての溶接条件で熱影響部の結晶化を防止できず、継手が脆化すると報告されている⁽²²⁾。

図1に金属ガラスを熔融溶接したときの最高到達温度、接合界面近傍の組織、熱履歴の相関を模式的に示す。接合界面を局所的に加熱して熔融させたとき、その近傍の最高到達温度分布は図1(a)に示すような連続曲線となる。この最高到達温度に応じて接合界面近傍の組織は図1(b)に示すように

熔融部、熱影響部、母材に分類され、熱影響部はさらに結晶化領域と構造緩和領域に分けられる。融点(T_m)以上の温度に到達した熔融部では、液相が平衡状態であり、結晶化の駆動力は生じない。従って、この領域は再び T_m よりも低い温度に冷却するときの冷却速度を十分に高く保てば、結晶化は抑制できる。一方、最高到達温度がガラス遷移温度(T_g)よりも低い母材では、次節で述べるように、金属ガラスの結晶化プロセスがほとんど進行しない。問題は、最高到達温度が T_g から T_m までの温度域にある熱影響部である。金属ガラスは T_g 以上の温度に昇温すると過冷却液相に変態して結晶化プロセスが急速に進行するようになる。図1(c)の太線で示すように、熱影響部は過冷却液相温度域に最も長時間置かれるため、結晶化が最も生じやすい部位である。図中で結晶化温度(T_x)以上の温度に到達した領域では結晶化を開始し、到達温度が T_x よりも低い領域では結晶化は生じないものの構造緩和が進行して熱的安定性が低下する。

表1 金属ガラスおよび従来の非晶質合金に適用が試みられてきた溶接・接合技術。

初出論文 発表年	接合法名称	接合技術 分類	文献
1977	爆発圧接	固相接合	(10, 11)
1978	超音波接合	固相接合	(12, 13)
1989	抵抗スポット溶接	熔融溶接	(14, 15)
1992	抵抗溶接	熔融溶接	(16)
1994	鉛フリーはんだ付け	はんだ付け	(17, 18)
2001	摩擦圧接	固相接合	(19)
2001	パルス通電接合	熔融溶接	(19)
2001	電子ビーム溶接	熔融溶接	(20)
2004	拡散接合	固相接合	(21)
2005	ガスタングステンアーク溶接	熔融溶接	(22)
2006	レーザー溶接	熔融溶接	(23)
2009	摩擦攪拌接合	固相接合	(24, 25)

3. 熱的安定性の評価

金属ガラスの結晶化を防止するには、その結晶化メカニズムに基づいて適切に接合プロセスを設計せねばならない。しかし、接合する金属ガラスの材質や接合の規模(面積等)に応じて用いる接合技術やプロセスパラメーターを適切に選択せねばならない点は従来の金属材料を接合する場合も同じである。異なるのは、考慮せねばならない要素である。

金属ガラスと旧来の非晶質合金で大きく異なる性質のひとつとして、金属ガラスの密度が平衡結晶相のそれに近く、自由体積が小さいことが挙げられる⁽¹⁾。この点と、原子半径が大きく異なる三種類以上の元素で構成されている点から、金属ガラスは単純に液相の原子配置を凍結した構造とは異なる、稠密ランダム充填構造をとると理解される。すなわち、長周期構造を示さないように配置された最大の原子半径を有

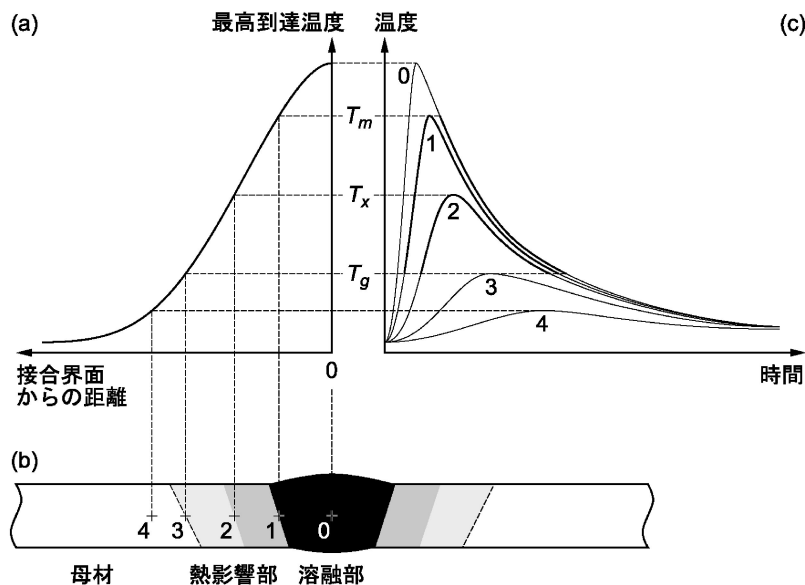


図1 熔融溶接における(a)最高到達温度、(b)接合界面近傍の組織と(c)熱履歴の模式図。

する構成元素1の間隙を中間の原子半径を有する元素2で充填し、さらにその間隙を最小の原子半径を有する元素3で充填した構造である。このような構造では、元素3の拡散はほとんど妨げられることがない一方、元素1は近傍に十分なサイズの間隙が形成されない限り拡散が強く制限される⁽²⁷⁾。元素1が長周期を示さないように配置されたまま拡散が制限されるため、金属ガラスは非晶質構造を長時間維持することが可能となる。

金属ガラスは加熱して T_g に達すると過冷却液相に変態する。この吸熱変態により、体積膨張率が增大する⁽²⁸⁾。これは金属ガラス中での空隙生成が容易になることに相当し、これにより元素1の拡散が許容されるようになる⁽²⁷⁾。元素1の拡散は過冷却液相の構造緩和を誘起し、ついには平衡結晶相が生成・成長する。通常、金属ガラスは多成分系平衡状態図上で液相面が低くなる共晶に近い組成をとることから、平衡状態では組成の異なる複数の相が共存する。構造緩和は、非晶質構造を維持したまま、密度が平衡結晶相のそれに近づくように成分元素の偏析が進行する過程である⁽²⁶⁾。

Kawamura は、昇温による金属ガラスの結晶化開始にかかる時間が、同一組成の液相から冷却した場合よりもはるかに短いことを報告している⁽¹¹⁾。これは、均質な平衡液相を急冷して過冷却液相温度域のある温度に保持したとき、成分原子1個の熱励起移動の平均回数 n があるしきい値 n_0 に達すると平衡結晶相が生成するような構造緩和モデルが成り立つことを暗示している。換言すると、金属ガラスはそれまでに受けた熱履歴を n という形で記憶している。結晶化開始までに許される熱励起移動がどの程度残っているか ($= n_0 - n$) が分かれば、これを金属ガラスの熱的安定性の指標とすることができる。そして、Kawamura の報告⁽¹¹⁾ はその大部分が液相からの冷却(金属ガラスの製造)過程において既に消費されていることを示している。

しかし、この n_0 や n の値を実測することは困難である。通常は、一定昇温速度で熱分析したときに検出される、結晶化に対応した発熱ピークの開始温度が T_x として利用されている。 T_x が高いほど、熱的安定性が高く、過冷却液相温度域に保持したときに結晶化開始までの時間が長くなることを意味する。しかし、この T_x は、これに満たない温度であれば結晶化を防止できることを保障する値ではなく、昇温速度や熱履歴に依存して変化する⁽¹³⁾ 点に注意せねばならない。

図2は、 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラス材の T_x を示差走査熱量分析により複数の昇温速度で測定し、連続加熱変態 (continuous-heating transformation: CHT) 図上にプロットしたものである⁽¹³⁾。横軸は T_g に達した瞬間からの経過時間を対数スケールで、縦軸は温度をリニアスケールで示している。ここでの T_g は基線から外れ始める温度を採っており、通常熱分析で採用される値⁽²⁷⁾ よりも少し低い。これは、基線から外れる点が、不均一にでも金属ガラス内で構造緩和が始まる温度に対応すると解釈されるためである。このように T_g を採ると、その値は昇温速度によらず一定の値を示す。そして図2には T_x が昇温速度に依存して変化的ことが明

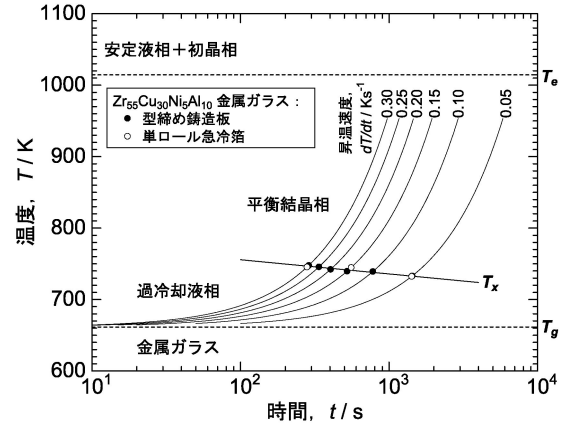


図2 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラスの CHT 図⁽¹³⁾。

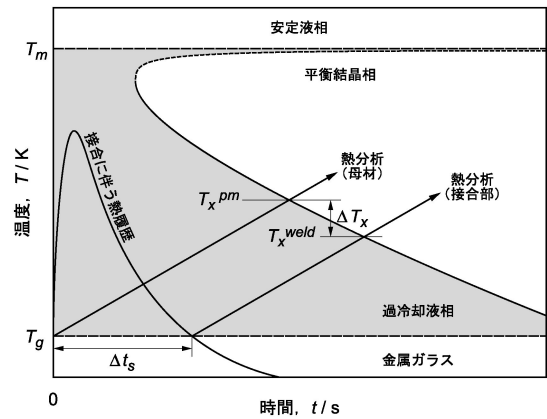


図3 TTT 図を用いて接合に伴う熱履歴による熱的安定性低下を定量的に求める方法。

瞭に現れている。

金属ガラスの T_x がその熱的安定性に依存して変化的ことを利用して、定量的に熱的安定性の変化を求める方法を図3に示す。図3は、結晶化しない程度の短時間だけ過冷却温度域に置かれた金属ガラス接合部と、熱影響を受けていない金属ガラス母材を TTT 図上で比較している。なお、この TTT 図は、簡単のため時間軸もリニアスケールで表示している。同一昇温速度での熱分析により金属ガラス接合部と母材の結晶化温度 T_x^{weld} および T_x^{pm} を測定すると、熱的安定性が低下した接合部の T_x^{weld} は母材の T_x^{pm} よりも ΔT_x だけ低くなる。この ΔT_x を熱的安定性の低下量と見てもできるが、この ΔT_x の値は熱分析での昇温速度に依存して変化する問題がある。そこで、TTT 図の結晶化開始線上の T_x^{weld} および T_x^{pm} に対応する点を通る熱分析での昇温カーブをそれぞれ描き、それらの T_g における時間差 δt_s を求める。この δt_s の値は熱分析での昇温速度に依存せず、接合に伴う熱履歴で低下した熱的安定性を定量的に示すことができる。さらに Δt_s には、 T_g における過冷却液相の結晶化開始までの時間が、接合によってどれだけ短縮されたかを示す、明確な物理的意味が定義できる。

以上、本節では金属ガラスの接合を考える上で重要となる

熱的安定性の概念とその定量評価法について述べた。金属ガラスを接合するには、この熱的安定性をできるだけ保つように(すなわち Δt_g を 0 に近づけるように)接合プロセスを設計せねばならない。

4. 超音波接合による金属ガラス同士の接合

超音波接合法は、図 4 に示すように 2 体の材料を界面で押圧しながら超音波摺動させて接合部を形成する固相接合技術であり、主に半導体素子の電極と外部配線を接続する配線実装技術として利用されている⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。半導体素子の配線実装は、昇温に伴う特性劣化や機能喪失を防止せねばならない点で金属ガラスの接合と共通している。この共通点ゆえに、早い時期から非晶質合金の接合への適用が検討されてきた⁽¹²⁾。

固相接合では、材料表面を覆う接合阻害層の除去と接合面粗さに起因して生じる界面空隙の充填を図る必要がある。前者は接合前の表面処理により、接合阻害層を薄くしたり、あるいは除去しやすい物質に置換したりすることで促進することができる。一方、後者は接合過程で材料の塑性変形や原子拡散を誘起して空隙を充填せねばならない。ところが、超音波接合はわずか 1 s 以内の短い時間で接合が完了するので、原子拡散に空隙充填を求めることは難しい。従って、予め接合面を平滑にして空隙体積をできるだけ小さく抑え、これを材料の塑性変形で充填せねばならない。少なくとも一方の材料が十分に軟質であれば接合時間が短くとも空隙充填を完了できるが、金属ガラスは T_g よりも低い温度では塑性変形しにくい⁽²⁹⁾。短時間で空隙充填を完了するためには、わずかも T_g 以上の温度に上昇させて過冷却液相とし、その高い変形能を利用せねばならないはずである。そうであれば、懸念されるのは接合部近傍の熱的安定性低下である。

接合界面の中央部に素線直径 25 μm の細い熱電対を設置し、温度履歴を計測した結果を図 5 に示す⁽¹³⁾。このときの接合条件は、超音波出力 26.5 W、超音波印加時間 1000 ms、接合荷重 15.8 N、予熱なしである。界面近傍の温度は超音波印加開始と同時に細かく上下しながら次第に上昇し、

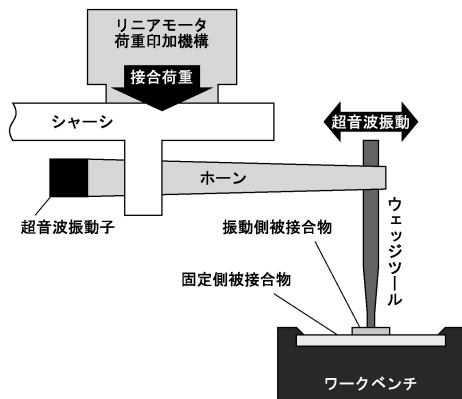


図 4 超音波ウェッジ接合法の模式図。

T_g を超える温度に達する。しかし、 T_g を超える温度に維持される時間はわずかであり、引き続き超音波を印加し続けても温度は下降に転じる。これは、界面に形成された接合部によって界面摺動が拘束され、摩擦入熱が減少したためと解釈される。そして、超音波印加を停止すると界面近傍は急速に冷却される。この接合条件よりも高い超音波出力や接合荷重では熱電対が断線して熱履歴を計測できていないが、これらの条件を高く設定しても T_g を超える温度に到達してすぐに温度が低下し始める挙動は変わらないと考えられる。すなわち、金属ガラスの超音波接合では界面近傍の温度は T_g をわずかに超える程度までしか上昇せず、かつ、 T_g を超える温度には非常に短時間しか保持されない。

これを実証するため、高い超音波出力と接合荷重の接合条件で接合した界面組織を TEM 観察した。図 6 は 80.3 W、1000 ms、33.7 N、予熱なしの条件で $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスどうしを超音波接合した界面組織の TEM 明視野像およびこの視野からの電子回折パターンである⁽¹³⁾。図 6(a)中の矢印は接合界面の位置を示している。接合界面近傍に結晶化組織は形成されていない。図 6(b)の電子回折パターンにはハローのみが現れており、界面近傍が非晶質構造を保っていることを示している。(なお、図 6(a)の“F”と刻印した領域には少し明るいコントラストを呈する薄い介在物が観察される。この領域の拡大像が図 6(c)である。この介在物は、もとは表面に存在していた酸化膜が接合過程で破壊され、界面近傍に分散した粒子であると考えられる。)この結果から、高い超音波出力と接合荷重を採用しても、 T_g を超える温度には非常に短時間しか保持されず、結晶化させることなく接合が達成されることがわかる。

しかし、結晶化していなくとも熱的安定性が低下している懸念が残るため、熱分析によりその低下量を調べた。図 7 は 50.0 W、1000 ms、30.0 N、予熱なしの条件で $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラス同士の超音波接合した接合部の DSC 曲線を母材のそれと比較して示している⁽¹³⁾。昇温速度は両者とも 0.15 Ks^{-1} である。 T_x は接合部も母材も共に 746 K と計測

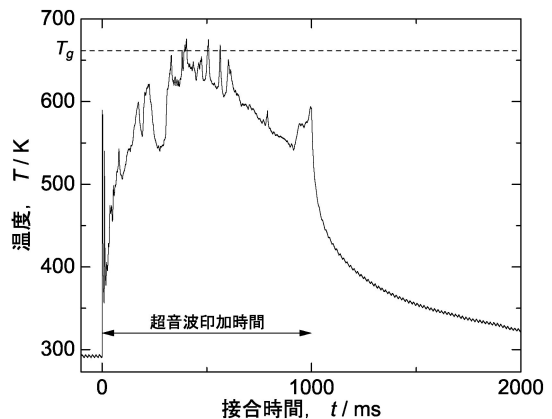


図 5 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラス箔どうしの超音波接合における界面中央部の熱履歴⁽¹³⁾。接合条件は 26.5 W、1000 ms、15.8 N、予熱なし。

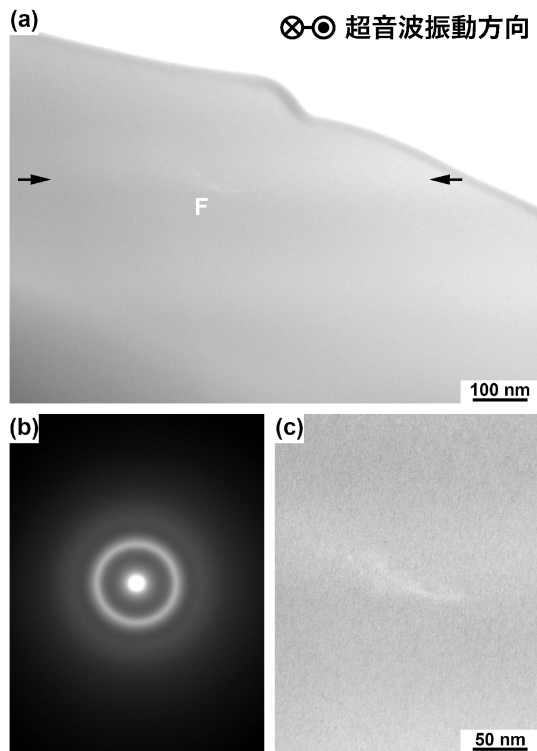


図6 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラス箔どうしの超音波接合界面組織⁽¹³⁾. 接合条件は 80.3 W, 1000 ms, 33.7 N, 予熱なし. (a) 明視野像, (b) 電子回折パターン, (c) 界面介在物の拡大像.

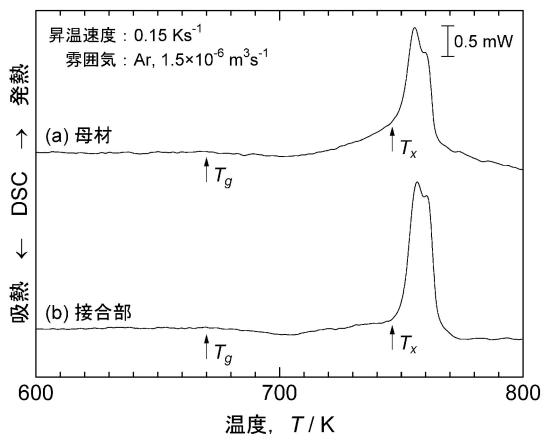


図7 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラスの超音波接合部および母材の DSC 曲線⁽¹³⁾. 接合条件は 50.0 W, 1000 ms, 30.0 N, 予熱なし.

された. これは熱的安定性の低下量 ΔT_x あるいは Δt_s が検出できないほどわずかであることを示している. すなわち, 金属ガラスどうしの同種材超音波接合では熱的安定性がほとんど低下しない. これは, 接合条件が異なるが, 図5において T_g 以上の温度に保持された時間の総和がわずか 23.1 ms であることともよく整合している. このように超音波接合は熱的安定性の低下をほとんどきたさない, 金属ガラスに好適な接合法であることがわかる.

5. 超音波接合による金属ガラスと結晶質金属材料の異材接合

金属ガラスの短所を補いながら長所を活かすには, 多くの場合, 異種材料との複合化が必要になる. その相手材には, 金属ガラスと相補的な性質をもつ従来の結晶質金属材料が選択されることになる. このような異種材料との界面では, 界面エネルギーの存在による材料状態の不安定化や化学ポテンシャル勾配による成分元素の拡散が起こるため, 金属ガラス同士の接合界面よりも低い温度で結晶化する可能性がある. あるいは逆に, 異種材料側から拡散流入してくる原子が金属ガラスの自由体積を充填して構造緩和の進行を抑制し, 非晶質状態を安定化させることも考えられる. 従って, 有効な複合化技術を確立するには, このような異材界面の性状や挙動を適切に制御せねばならない. ここでは, $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラスと高純度 Al の異材超音波接合界面近傍の熱的安定性について述べる. Al は熱伝導率が高くかつ軟質であるため, 電子実装においても予熱なしで超音波接合できることが知られている⁽³¹⁾. 加えて, $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラスの構成元素のひとつでもあり, 金属ガラス中を自由に拡散移動することができる.

25.0 W, 500 ms, 15.0 N, 予熱なしの接合条件で超音波接合した $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラスと Al の界面中央部における熱履歴を素線直径 13 μm の熱電対により実測した結果を図8に示す⁽³²⁾. 界面温度は超音波印加中もあまり上昇せず, 388 K で上昇が停止している. これは, 電子実装における超音波接合の界面熱履歴と比較しても妥当な結果である⁽³⁰⁾. この最高到達温度は T_g よりも 274 K も低い. このことから, この接合界面は接合過程での熱履歴による熱的安定性低下は生じていないと判断される.

次に, これと同条件で作製した接合部のより高温における熱的安定性を調べる目的で, 熱分析を行った結果を図9に示す⁽³²⁾. 接合部の DSC 曲線は2つの点で母材部のそれと異なっている. 1点目は, T_g での過冷却液相への変態に伴う吸熱が見られないことである. 2点目は, 接合部の DSC 曲線に2つの発熱ピークが見られることである. 図9中に T_{x1} および T_{x2} で示す各発熱の開始温度は, それぞれ688および733 K である. このうち, T_{x2} は $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラス母材の T_x とほぼ等しく, 発熱ピークの形状もよく似ていることから, この発熱は金属ガラス内部での結晶化に対応していると考えられる. 対照的に, T_{x1} から始まる発熱過程は緩やかな曲線を描くことから, 結晶化のように材料内部で一斉に生じる相変態ではなく, 界面反応のように漸次進行する性質の変化であることがわかる.

この接合部と似た特徴を示す熱分析曲線が限界ガラス形成合金およびナノ結晶/金属ガラス複合材料において得られることが Louzguine-Luzgin らによって報告されている⁽²⁶⁾. 彼らは, T_{x1} が材料に先在する結晶核やナノ結晶相の成長開始温度に対応すると述べている. この解釈を金属ガラスと

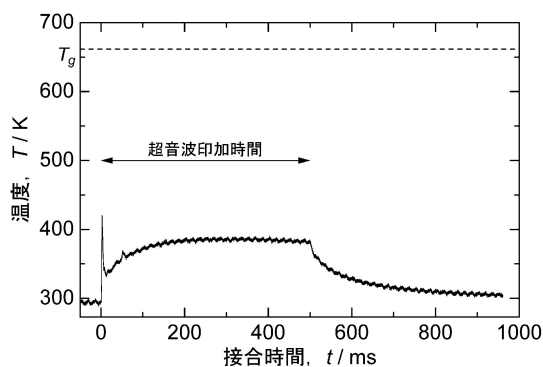


図8 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラスと Al の超音波接合における界面中央部の熱履歴⁽³²⁾. 接合条件は 25.0 W, 500 ms, 15.0 N, 予熱なし.

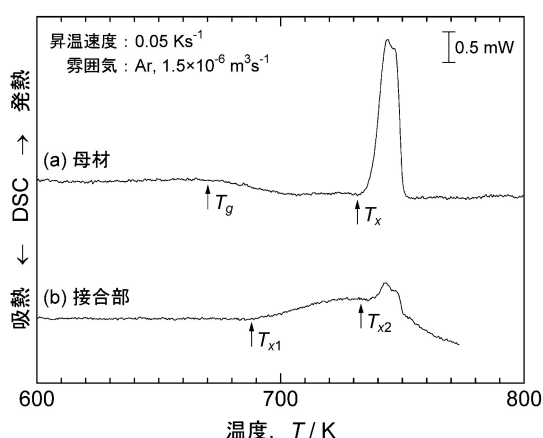


図9 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラスと Al の超音波接合部および金属ガラス母材の DSC 曲線⁽³²⁾. 接合条件は 25.0 W, 500 ms, 15.0 N, 予熱なし.

Al の接合界面に当てはめると、結晶質材料 (Al) による金属ガラスの侵食が T_{x1} から進行し始めることになる。この現象は、金属ガラスの結晶化の進行と見ることもできる。事実、図9において、接合部の T_{x2} から始まる金属ガラス内部での結晶化ピークは母材と比較して低くなっている。これは、 T_{x1} から始まる発熱過程で相当量の金属ガラスが結晶相に侵食されたためであると理解される。

この T_{x1} に対する解釈を検証するため、再び同じ条件で作製した接合部を 5.4×10^{-3} Pa の真空中で 700 K, 900 s 熱処理した。この熱処理条件では金属ガラス母材は結晶化しないが、 T_{x1} から始まる発熱過程は十分に進行する。熱処理後の接合界面組織を図10に示す⁽³²⁾。図10(a)の SEM 反射電子像において左側の明コントラスト領域が $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラス、右側の暗コントラスト領域が Al である。金属ガラスと Al の間には、中間的コントラストを呈する厚さ $4.1 \mu\text{m}$ の層が形成されている。この層を横断するように設定した図中の X から Y までの直線に沿った組成プロファイルが図10 (b) である。この図から、新たに形成された層はさらに2つの領域に分けられることがわかる。すなわち、層の Al 側には Al と Cu を主成分とする領域、金属ガラス側には Al と

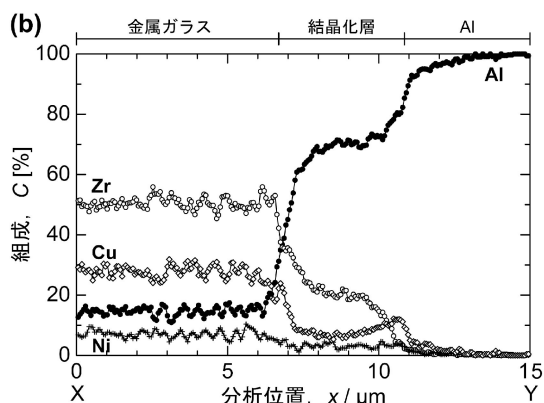
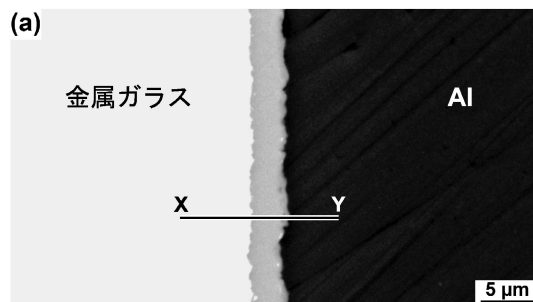


図10 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラスと Al の超音波接合体を熱処理した後の界面組織⁽³²⁾. 接合条件は 25.0 W, 500 ms, 15.0 N, 予熱なし. 熱処理条件は 700 K, 900 s, 5.4×10^{-3} Pa.

Zr を主成分とする領域がそれぞれ形成されている。前者の領域の Al 組成は約80%，後者は約70%である。このことから、 T_{x1} 以上の温度では Al 中への金属ガラス成分の拡散溶出と化合物形成により結晶化が進行することがわかる。もうひとつ、図10(b)には重要な現象が現れている。それは、この化合物層に隣接した金属ガラスの組成が周期的に揺らいでいることである。界面から $4.3 \mu\text{m}$ 以上離れた金属ガラス母材領域にはこのような揺らぎは見られない。このような組成揺らぎは、金属ガラスの結晶化の前駆現象として知られている⁽³³⁾。すなわち、金属ガラスと異種材料の界面近傍では構造緩和が母材よりも早く進行する可能性があることがわかる。

このように、 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラスと Al の異材界面では、接合における熱履歴が金属ガラスの結晶化プロセスにほとんど影響を及ぼさない程度であっても、異種材料界面を形成すること自体によって金属ガラスの熱的安定性が T_x から T_{x1} へ低下する。

6. おわりに—展望

現在、金属ガラスや金属ガラス基ナノ複合材料の開発は非常に活発に展開されており、次々と優れた特性を有する材料が創出されている。これからは、より熱的安定性に優れた材料を用いて、より大型の部品が作製できるようになることは想像に難くない。このような大型部品を接合する必要が生じることも十分に考えられる。この場合、新たに注意せねばならない問題がある。それは、大型の金属ガラス部品では図11

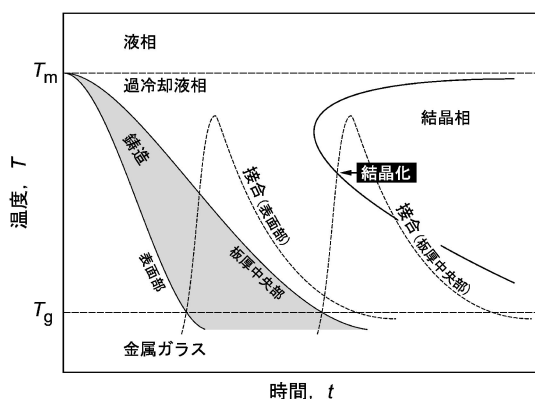


図11 大型の金属ガラス部品を接合する場合に注意せねばならない結晶化防止限界を示す模式的TTT図.

に示すように製造時の冷却速度が表面近傍と板厚中心部で大きく異なることである。板厚中心部では表面近傍よりも冷却に時間がかかるため、熱的安定性が低くなる。このような材料を接合した場合、たとえば表層部を良好に接合できる方法とその条件が見出されたとしても、板厚中心部では全く同じ接合方法および条件を適用しても結晶化が避けられないことが起こり得る。接合方法とその条件は、最も熱的安定性の低い部分を基準に選定せねばならない。その一方で、金属ガラス部品の作製段階においても、当該部品の接合が前提にあるならば、十分な熱的安定性を残せる作製方法が選択されるべきである。

さらに、金属ガラスと異種材料の界面近傍では金属ガラスの安定性が低くなる問題も解決せねばならない。この不安定化は成分原子の拡散によって生じるから、拡散バリヤ層を設けたり、拡散を駆動するような化学ポテンシャル勾配を生じない相シーケンスを確立したりする必要がある。しかし、金属ガラスの各構成元素の化学ポテンシャルは現状では明確になっていないと言え難い。

接合技術を確立させるには金属ガラスに関する多くの基礎学術分野が発展する必要がある。それら基礎科学の発展に、熱的安定性をほとんど低下させることなく界面を作製できる超音波接合の実験的研究が少しでも寄与できれば幸いである。

文献

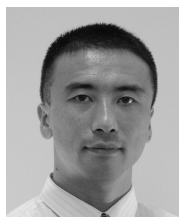
(1) A. Inoue: Acta Mater., **48**(2000), 279-306.
 (2) H. Kakiuchi, A. Inoue, M. Onuki, Y. Takano and T. Yamaguchi: Mater. Trans., **42**(2001), 678-681.
 (3) A. Inoue, B. L. Shen, H. Koshihara, H. Kato and A. R. Yavari: Acta Mater., **52**(2004), 1631-1637.
 (4) A. Inoue, B. L. Shen and C. T. Chang: Acta Mater., **52**(2004), 4093-4099.
 (5) M. Fukuhara, F. Jia, W. Chang and A. Inoue: Phys. Stat. Sol. A, **203**(2006), 3685-3691.
 (6) M. Ishida, H. Takeda, N. Nishiyama, K. Kita, Y. Shimizu, Y. Saotome and A. Inoue: Mater. Sci. Eng. A, **448-451**(2007), 149-154.
 (7) A. Inoue, A. Takeuchi and T. Zhang: Metall. Mater. Trans. A, **29A**(1998), 1779-1797.
 (8) B. Shen, M. Akiba and A. Inoue: Appl. Phys. Lett., **88**(2006),

131907.
 (9) C. Qin, K. Asami, T. Zhang, W. Zhang and A. Inoue: Mater. Trans., **44**(2003), 749-753.
 (10) C. F. Cline and R. W. Hopper: Scr. Metall., **11**(1977), 1137-1138.
 (11) Y. Kawamura: Mater. Sci. Eng. A, **375-377**(2004), 112-119.
 (12) H. Kreye, M. Hammerschmidt and G. Reiners: Scr. Metall., **12**(1978), 1059-1061.
 (13) M. Maeda, T. Yamasaki, Y. Takahashi and A. Inoue: Mater. Trans., **50**(2009), 1263-1268.
 (14) 福島貞夫, 春日井孝昌: 溶接学会論文集, **7**(1989), 186-192.
 (15) K. Fujiwara, S. Fukumoto, Y. Yokoyama, M. Nishijima and A. Yamamoto: Mater. Sci. Eng. A, **498**(2008), 302-307.
 (16) F. Szigetl and H. Kreye: Schweiß. Schneid., **44**(1992), 13-17.
 (17) P. T. Vianco, F. M. Hosking and J. A. Rejent: Weld. J., **73**(1994), 153s-163s.
 (18) H. Nishikawa, K. WongPiromsarn, H. Abe, T. Takemoto, M. Fukuhara and A. Inoue: Mater. Trans., **50**(2009), 1326-1329.
 (19) Y. Kawamura and Y. Ohno: Mater. Trans., **42**(2001), 717-719.
 (20) Y. Kawamura and Y. Ohno: Mater. Trans., **42**(2001), 2476-2478.
 (21) H. Somekawa, A. Inoue and K. Higashi: Scr. Mater., **50**(2004), 1395-1399.
 (22) J. Kim, S. Shin and C. Lee: Mater. Trans., **46**(2005), 1440-1442.
 (23) J. Kim, D. Lee, S. Shin and C. Lee: Mater. Sci. Eng. A, **434**(2006), 194-201.
 (24) D. Wang, B. L. Xiao, Z. Y. Ma and H. F. Zhang: Scr. Mater., **60**(2009), 112-115.
 (25) Y. S. Ji, H. Fujii, Y. Sun, M. Maeda, K. Nakata, H. Kimura, A. Inoue and K. Nogi: Mater. Trans., **50**(2009), 1300-1303.
 (26) D. V. Louzguine-Luzgin and A. Inoue: J. Nanosci. Nanotechnol., **5**(2005), 999-1014.
 (27) 中嶋英雄: までりあ, **41**(2002), 15-19.
 (28) A. R. Yavari, N. Nikolov, N. Nishiyama, T. Zhang, A. Inoue, J. L. Uriarte and G. Heunen: Mater. Sci. Eng. A, **375-377**(2004), 709-712.
 (29) C. A. Schuh, T. C. Hufnagel and U. Ramamurty: Acta Mater., **55**(2007), 4067-4109.
 (30) G. G. Harman and J. Albers: IEEE Trans. Part. Hybrid. Packag., **PHP-13**(1977), 406-412.
 (31) I. Lum, M. Mayer and Y. Zhou: J. Electron. Mater., **35**(2006), 433-442.
 (32) M. Maeda, Y. Takahashi and A. Inoue: Ceram. Trans., **219**(2010), 67-72.
 (33) A. K. Gangopadhyay, T. K. Croat and K. F. Kelton: Acta Mater., **48**(2000), 4035-4043.

★★

前田将克
 1994年3月 大阪大学大学院工学研究科材料物性工学専攻博士前期課程修了
 1994年4月 大阪大学溶接工学研究所助手
 2005年1月 大阪大学先端科学イノベーションセンター助手
 2011年4月 大阪大学接合科学研究所助教
 現在に至る
 専門分野: 接合冶金学
 ©固相界面・異相界面・非平衡界面の制御とプロセッシングに関する研究に従事している。

★★



前田将克



高橋康夫