

# 特集

## 金属ガラス接合技術の最前線

### Ni 基金属ガラス箔のレーザ溶接\*

津村 卓也 \*\*, 中田 一博 \*\*



津村 卓也



中田 一博

#### Laser Welding of Ni-based Metallic Glass Foil\*

by TSUMURA Takuya \*\* and NAKATA Kazuhiro \*\*

**キーワード** Ni 基金属ガラス箔, ステンレス箔, 非晶質, 半導体レーザ, 電子ビーム, ファイバーレーザ

## 1. はじめに

金属ガラスは、アモルファス（非晶質）合金のなかでもガラス転移現象を示すものを指し、通常の凝固プロセスで得られる 1-100K/s 程度の速度で冷却しても非晶質状態を維持したままバルク形状が得られる。このような特徴を示す合金は、1980 年代の終わりに行われたガラス転移を示し広い過冷却液体領域を有する非晶質合金系の探査<sup>1-3)</sup>と 1990 年代初頭の 3 つの成分則（井上 3 経験則）<sup>4-6)</sup>に基づく系統的な探索の結果、数多く見いだされた。金属ガラスは結晶質金属と比較して高強度かつ低弾性率であり、耐食性、破壊靭性、磁気的特性に優れ、また凝固の際の体積収縮が小さく金型に対する優れた転写性を有する<sup>7-9)</sup>など工業材料として魅力ある特性を有する。このような特性から、ゴルフクラブのフェース材料、高性能圧力センサ、超高感度コリオリ流量計パイプなどへの実用化<sup>8, 9)</sup>が進められている。中でも、2000 年代初めに見いだされた Ni-Nb-Ti-Zr<sup>10)</sup>, Ni-Zr-Ti-(Si, Sn)<sup>11)</sup>, Ni-Nb-Ti-Zr-Co-Cu<sup>12)</sup>, Ni-Nb-Ti<sup>13)</sup>, Ni-Nb-Sn<sup>14)</sup>などの Ni 基金属ガラスは、Zr 基や Pd 基など他の成分系の金属ガラスと比較して高い圧縮強度を有し<sup>10, 12, 13)</sup>、超小型モータ用超精密ギヤ<sup>8, 9)</sup>や燃料電池セパレータ試作部材<sup>15)</sup>への適用が進んでいる。

金属ガラスの工業的応用を図る上で、溶接技術の開発は必要不可欠である。2001 年に河村ら<sup>16)</sup>により、Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>(at. %) 合金を非晶質状態で抵抗溶接したとの報告がなされて以後、Zr 基<sup>16-20)</sup>, Pd 基<sup>17, 21)</sup>, Cu 基<sup>22-30)</sup>の金属ガラスに対し、抵抗溶接<sup>16, 17)</sup>、摩擦圧接<sup>17, 20,</sup>

25, 27), 電子ビーム溶接<sup>18, 19, 21, 22, 31)</sup>、レーザ溶接<sup>23, 26, 29, 30)</sup>、抵抗スポット溶接<sup>24)</sup>、ティグ溶接<sup>28)</sup>の適用性が報告されている。また、摩擦圧接により、Pd 基同士の組成違いおよび Zr 基同士の組成違いの接合が非晶質状態を維持したまま達成されている<sup>32-34)</sup>。さらに Zr 基金属ガラスと結晶質合金（Zr 合金、Ti 合金、Al 合金）との異材接合についても検討されている<sup>34-36)</sup>。

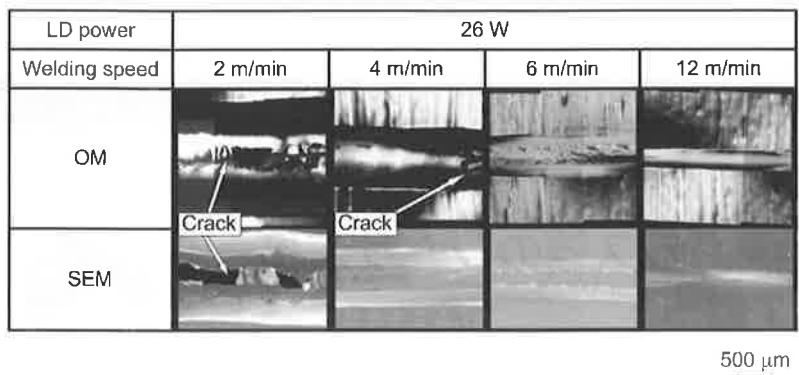
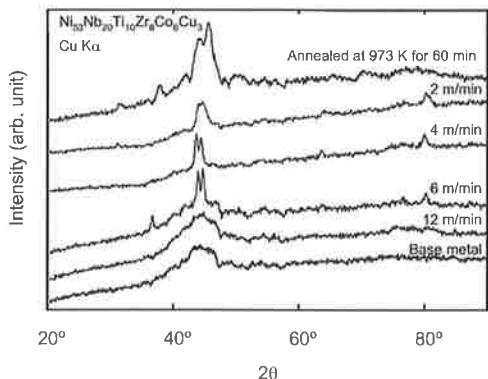
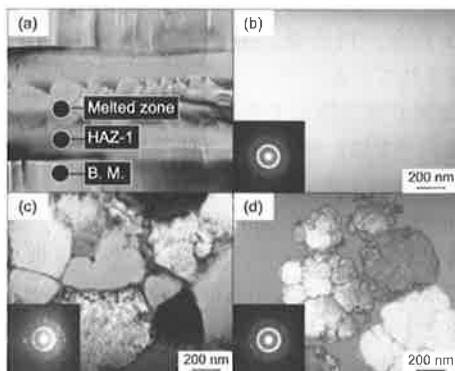
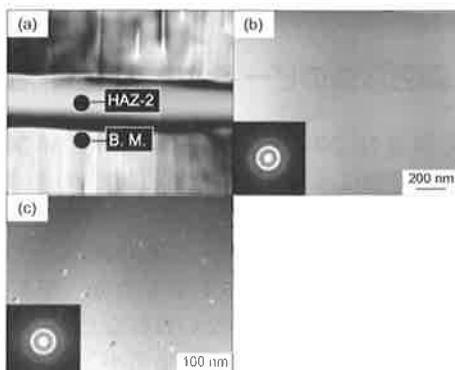
Ni 基金属ガラス箔による燃料電池セパレータ試作部材の成形加工<sup>15)</sup>では、単ロール液体急冷法により作製された箔素材をホットプレスにて成形しており、その厚さは数 10 μm 程度、寸法も 50mm 角程度である。したがって、金属ガラス製セパレータを用いた燃料電池を実現するためには、金属ガラス箔材同士の接合だけでなく耐食性材料などとの異材接合が必要となる。本稿では、単ロール液体急冷法により作製された Ni 基金属ガラス箔に対し、結晶相生成を抑制した溶接ビード形成と非晶質状態を維持した重ね継手の形成、ならびに代表的耐食性材料のステンレス SUS316L 箔との異材接合を目指して著者が行った研究結果<sup>37-43)</sup>の一部について紹介する。

## 2. 高強度箔のビードオンプレート溶接

図 1 は、組成 Ni<sub>53</sub>Nb<sub>20</sub>Ti<sub>10</sub>Zr<sub>8</sub>Co<sub>6</sub>Cu<sub>3</sub> (at. %)、幅 50mm、厚さ 25 μm の高強度金属ガラス箔（高強度箔）<sup>12)</sup>に対し、半導体レーザを用いビードオンプレート溶接を行った試料のビード外観である<sup>37)</sup>。溶接速度が 4m/min 以下ではビードに縦割れや横割れが発生したが、溶接速度が 6m/min 以上では割れなどのない良好なビードが得られた。図 2 はビード表面中央における微小 X 線回折結果を母材および 973K で 1 時間真空加熱後炉冷させた焼純材の回折結果と比較したものである<sup>37)</sup>。焼純材は結晶化に伴うピークが見られるが、母材および溶接速度 12m/min

\*原稿受付 平成 21 年 2 月 12 日

\*\*正員 大阪大学 接合科学研究所 Member, JWRI, Osaka University

図1  $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$  高強度金属ガラス箔のビード外観<sup>37)</sup>図2 母材、焼鈍材、およびビード表面中央の微小X線回折結果の比較<sup>37)</sup>図3 溶接速度 6m/min のビードの TEM 観察結果。  
(a) 観察位置, (b) 母材(B.M.)部, (c) HAZ-1 部,  
(d) 溶融部(Melted zone)<sup>37)</sup>図4 溶接速度 12m/min のビードの TEM 観察結果。  
(a) 観察位置, (b) 母材(B.M.)部, (c) HAZ-2 部<sup>37)</sup>

のビードでは明瞭なピークが認められず、非晶質の特徴であるハローパターンを呈している。一方、溶接速度 6m/min 以下のビードでは一部結晶化を示すピークが見られる。

溶接速度が 6m/min 以上のビードの結晶化状態を TEM により詳細に観察するとともに、ビード断面の硬さ試験を実施した。図3は溶接速度 6m/min の、図4は溶接速度 12m/min のビード観察位置(a)と各観察位置のTEM像(b)-(d)である<sup>37)</sup>。図3(d)の溶接速度 6m/min 場合の溶融部は、非晶質相中に平均粒径 170nm の結晶が分散晶出していたが、硬さは 740HV0.05 と母材程度であった。図3(c)の HAZ-1 部は平均粒径 400nm の結晶が全面に析出しており、結晶化のため硬さが約 1200HV0.05 と母材と比較して大きく上昇した。また図4(c)の溶接速度 12m/min の場合の HAZ-2 部は、非晶質相中に平均粒径 14nm の微結晶が微量点在していたが、硬さは母材と同程度であった。またビード外観より、溶接速度 6m/min では、溶接部は特定の温度領域に対応した溶融部 ( $T \geq T_m$ )、HAZ-1 部 ( $T_m \geq T \geq T_s$ )、HAZ-2 部 ( $T_s \geq T \geq T_g$ )、および母材 ( $T \leq T_g$ ) に分けられたが、溶接速度 12m/min では、ビード中央は HAZ-2 のみであった。このようにビード中央からの距離に応じて結晶化度合いが変化するのには、液体からの冷却時と固体からの再加熱時を比較すると、後者の方がガラス形成能が低く<sup>44, 45)</sup>、溶融部より HAZ で結晶化しやすいため<sup>16, 46)</sup>である。

### 3. 高強度箔の重ね溶接

高強度箔のビードオンプレート溶接の検討結果から、ほぼ全てが非晶質状態のビードを形成するには、冷却速度を大きくし HAZ 部での温度履歴が固体からの再加熱時の結晶化開始曲線に到達しないように溶接条件を調整する必要があることが分かった。そこで、銅製の押さえ治具や裏当て板を用い、抜熱を高めて冷却速度を確保するとともに、半導体レーザの他に、これよりパワー密度の高いファイバーレーザ<sup>47)</sup>と比較のために電子ビームを用いて重ね溶接を行った。溶接条件範囲は、半導体レーザが出力 26W 一定、溶接速度 2.0-3.3m/min、電子ビームが加速電圧 60kV 一定、ビーム電流 3.9-4.1mA、溶接速度 4m/min 一定、ファイバーレーザが出力 60-180W、溶接速度 6-10m/min である。

実施した溶接条件範囲内では、重ね継手ビード部に割れなどの溶接欠陥は見られなかった。微小領域X線回折結果では、半導体レーザで全ての溶接条件で  $\text{hR}14\ \text{Ni}_4\text{Ti}_3$  の結晶化ピークが観察された<sup>38)</sup>が、電子ビーム溶接ではビーム電流3.9-4.1mAの範囲で<sup>38)</sup>、またファイバーレーザ溶接では全ての溶接条件で<sup>40)</sup>このピークは見られなかった。また溶接ビードの断面硬さは全ての溶接条件で母材同等の810HV0.025であった。図5に出力120W、溶接速度6m/minのファイバーレーザ溶接ビード中央の高解像度TEM像を示す。ナノビーム回折像の非晶質ハローパターン中に見られるごく弱いスポットは、1nm程度オーダの中範囲規則性がごくわずかに存在することを示唆しているが、ビードは非晶質でありこの条件では非晶質状態のビードが形成されていると言える。

図6に9mm幅の短冊状重ね継手試験片の引張せん断試験結果<sup>43)</sup>を示す。半導体レーザ及び電子ビーム溶接では、破断は溶接ビード端部のみで発生していたが、ファイバーレーザ溶接では溶接ビード以外の母材部においても発生していた。引張せん断強度は、溶接ビード部の結晶化度合いが少ない溶接条件で高く、レーザ出力60W、溶接速度6m/minのファイバーレーザ溶接において、引張せん断強さの最大値が398N（単位幅当たりに換算する

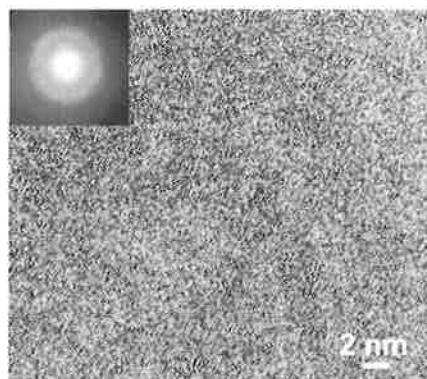


図5 ファイバーレーザ重ね溶接継手のビード中央部高解像度TEM像（レーザ出力120W、溶接速度6m/min）<sup>40)</sup>

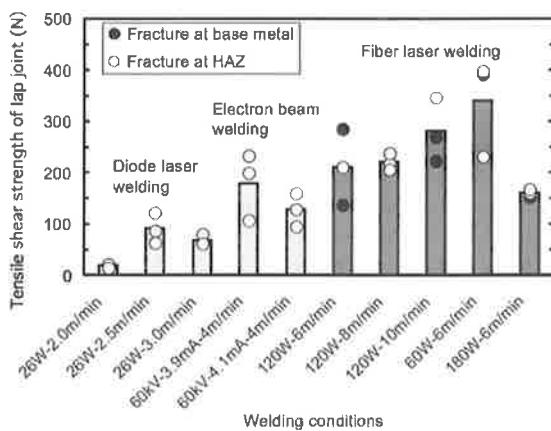


図6  $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{10}\text{Co}_8\text{Cu}_3$ 高強度金属ガラス箔の重ね溶接継手強度の比較（短冊状試験片：幅9mm）<sup>43)</sup>

と44.2N/mm）であった。ビード近傍では箔厚さが大きく変化し溶融境界部に応力集中が発生すること、ビード内部のナノ結晶に起因して割れが発生すること、非晶質材の加熱に起因する構造緩和<sup>40)</sup>により強度低下すること、などを抑止することにより重ね継手の引張せん断強さはさらに向上できるものと考える。

#### 4. セパレータ素材箔とステンレス箔の異材重ね溶接

実用継手形成を目指し、燃料電池の試作セパレータに使用された厚さ35μmの $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{10}$ (at%)金属ガラス箔（セパレータ素材箔）<sup>15)</sup>と厚さ30μmのステンレスSUS316L箔をファイバーレーザにより重ね溶接を行った。図7に、溶接速度100mm/s(6m/min)一定でレーザ出力を4条件変化させた場合の重ね継手ビード外観および断面を比較して示す<sup>39, 41, 42)</sup>。図示したレーザ出力範囲では、割れや欠陥などは観察されなかった。金属ガラス箔素材と重ね継手のビード表面中央を微小領域X線回折した結果を図8に比較して示す<sup>41)</sup>。レーザ出力30W以上では、金属ガラスが一部結晶化したことを示す鋭いピークが観察されたが、レーザ出力25W以下では、素材と

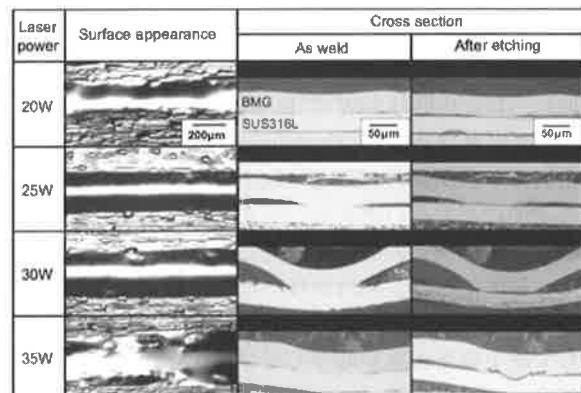


図7  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{10}$ 金属ガラス箔とステンレスSUS316L箔との重ね継手のビード外観および断面の比較（溶接速度100mm/s(6m/min); Arシールドガス）<sup>39, 41, 42)</sup>

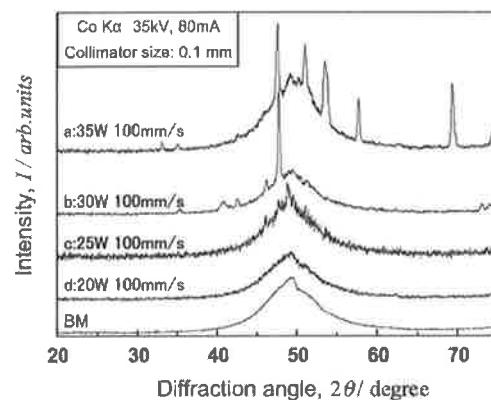


図8  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{10}$ 母材と異材重ね継手のビード中央部の微小領域X線回折結果の比較<sup>41)</sup>

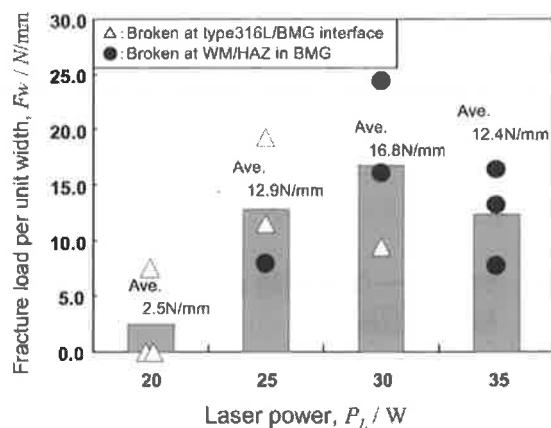


図9 異材重ね継手の引張せん断試験における破断荷重と破断モード<sup>39, 41, 42)</sup>

同様のハローパターンを示しており、この溶接条件で溶接ビード全体がほぼ非晶質を保ったまま接合できたと考える。

図9には引張せん断試験の結果を示す<sup>39, 41, 42)</sup>。ここで、縦軸は破断時の最大荷重を試験片幅(5 mm)で除した単位幅当たりの継手破断荷重である。レーザ出力20 Wでは全て重ね継手界面で破断しており、破断荷重値は小さい。しかし、レーザ出力の増加にともない破断位置は金属ガラス溶融部と熱影響部との境界での破断へと変化するとともに、破断荷重値はレーザ出力の増加にともない増加し、レーザ出力30 Wで16.8 N/mmの最大値を示した後レーザ出力35 Wでは12.4 N/mmへと低下した。試験後の金属ガラス箇側の破面をSEM観察した所、レーザ出力の増加にともない破断面の幅が増加していた。破断面の幅と破断荷重との関係を調査した結果、破断荷重の増加は、界面における接合面積の増加に起因するが、レーザ出力が35 Wの場合は接合面積が増加しているにもかかわらず継手破断荷重が低下していることが分かった。これは溶融部において、レーザ出力の増加にともなう一部結晶化の度合いが進行するためと推察される。またレーザ出力20 Wの金属ガラス側破面を元素分析した結果、SUS316Lの成分元素(Fe, Cr)が破断面表面で検出されたが、金属ガラスの成分元素(Ni, Nb, Ti, Zr)とは混じり合っていなかった。このことから、重ね継手は主にSUS316L表面への金属ガラスの濡れにより形成される事が示唆された。したがって、重ね継手強度の更なる向上には、ステンレス表面への金属ガラスのぬれ性向上が必要であると考える。

## 5. おわりに

単ロール液体急冷法により作製されたNi基金属ガラスの高強度箇とセパレータ素材箇に対し、結晶相生成を抑制したビードオンプレート溶接と、同種箇の重ね溶接ならびにステンレスSUS316L箇との異材重ね溶接を行った。抜熱を高めた固定治具とパワー密度の高いファイバーレーザを用いることで、非晶質状態を維持したビードを有しかつ十分な機械的強度を確保した重ね継手を得た。

過冷却液体温度領域が広い他の成分系の金属ガラス箇においても、施工上で同様の工夫を施すことにより非晶質状態を維持した重ね継手形成が可能と考える。なお機械的強度の更なる向上と、耐食性などの継手評価は今後の課題である。

## 謝 詞

本記事にて紹介した研究は、特定領域研究428(課題番号16039211および18029013)の助成、並びに文部科学省「全国共同利用附置研究所連携事業(金属ガラス・無機材料接合技術開発拠点)」の一環として行われたものである。また、本稿の執筆にあたり実験に協力頂いた大阪大学大学院 工学研究科 大学院生 小林克紀君(現トヨタ自動車(株)), 松本員昌君(現マツダ(株)), 福田浩之君(現ダイハツ工業(株)), 濱田慎介君に感謝する。

## 参考文献

- A. Inoue, T. Masumoto and H. S. Chen: Enthalpy relaxation behaviour of (Fe, Co, Ni)<sub>75</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>15</sub> amorphous alloys upon low temperature annealing, *Journal of Materials Science*, 19-12 (1984), 3953-3966.
- A. Inoue, T. Masumoto and H. S. Chen: Enthalpy relaxation behaviour of metal-metal (Zr-Cu) amorphous alloys upon annealing, *Journal of Materials Science*, 20-11 (1985), 4057-4068.
- A. Inoue, T. Masumoto and H. S. Chen: The Effect of Transition M Metals on The Two-stage Enthalpy Relaxation Behavior of (Fe-M)<sub>83</sub>P<sub>17</sub> Amorphous Alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 83-3 (1986), 297-136.
- A. Inoue: High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates, *Materials Transactions, JIM*, 36-7 (1995), 866-875.
- A. Inoue: Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys, *Acta Materialia*, 48-1 (2000), 279-306.
- A. Inoue: Bulk Amorphous Alloys, Preparation and Fundamental Characteristics, *Trans Tech Publications* (1998).
- A. Inoue: Bulk Amorphous and Nanocrystalline Alloys with High Functional Properties, *Materials Science and Engineering A*, 304-306 (2001), 1-10.
- 井上:バルク金属ガラスの材料科学と工学, シーエムシー出版(2008), 第VI編.
- 井上:新機能材料 金属ガラスの基礎と産業への応用, テクノシステム(2009), 第2編 第3章.
- A. Inoue, W. Zhang and T. Zhang: Thermal Stability and Mechanical Strength of Bulk Glassy Ni-Nb-Ti-Zr Alloys, *Materials Transactions*, 43-8 (2002), 1952-1956.
- S. Yi, T. G. Park and D. H. Kim: Ni-based bulk amorphous alloys in the Ni-Ti-Zr-(Si, Sn) alloy system, *Journal of Materials Science*, 15-11 (2000), 2425-2430.
- T. Zhang and A. Inoue: New Bulk Glassy Ni-Based Alloys with High Strength of 3000 MPa, *Materials Transactions*, 43-4 (2002), 708-711.
- W. Zhang and A. Inoue: Effects of Ti on the Thermal Stability and Glass-Forming Ability of Ni-Nb Glassy Alloy, *Materials Transactions*, 43-9 (2002), 2342-2345.
- H. Choi-Yim, D. Xu and W. L. Johnson: Ni-based bulk metallic glass formation in the Ni-Nb-Sn and Ni-Nb-Sn-

- X (X=B, Fe, Cu) alloy systems, *Applied Physics Letters*, 82-7 (2003), 2342-2345.
- 15) A. Inoue, T. Shimizu, S. Yamaura, Y. Fujita, S. Takagi and H. Kimura: Development of Grassy Alloy Separators for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Materials Transactions*, 46-7 (2005), 1706-1710.
  - 16) Y. Kawamura and Y. Ohno: Spark welding of  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk metallic glasses, *Scripta Materialia*, 45-2 (2001), 127-132.
  - 17) Y. Kawamura and Y. Ohno: Metallurgical Bonding of Bulk Metallic Glasses, *Materials Transactions*, 42-4 (2001), 717-719.
  - 18) Y. Kawamura and Y. Ohno: Successful Electron-Beam Welding of Bulk Metallic Glass, *Materials Transactions*, 42-11 (2001), 2476-2478.
  - 19) Y. Yokoyama, N. Abe, K. Fukaura, T. Shinohara and A. Inoue: Electron Beam Welding of  $Zr_{50}Cu_{30}Ni_{10}Al_{10}$  Bulk Glassy Alloys, *Materials Transactions*, 43-10 (2002), 2509-2515.
  - 20) C. H. Wong and C. H. Shek: Friction welding of  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  bulk metallic glass, *Scripta Materialia*, 49-5 (2003), 393-397.
  - 21) S. Kagao, Y. Kawamura and Y. Ohno: Electron-beam welding of Zr-based bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering A*, 375-377-1-2 (2004), 312-316.
  - 22) Y. Yokoyama, N. Abe, K. Fukaura, T. Shinohara and A. Inoue: Electron-beam welding of  $Zr_{50}Cu_{30}Ni_{10}Al_{10}$  bulk glassy alloys, *Materials Science and Engineering A*, 375-377-1-2 (2004), 422-426.
  - 23) B. Li, Z. Y. Li, J. G. Xiong, L. Xing, D. Wang and Y. Li: Laser welding of  $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$  bulk glassy alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 413-1-2 (2006), 118-121.
  - 24) S. Fukumoto, K. Fujiwara, Y. Yokoyama, Y. Murakami and A. Yamamoto: Small-Scale Resistance Spot Welding of Zr Based Glassy Alloys, *Materials Science Forum*, 561-565 (2007), 1307-1310.
  - 25) H. Shin, Y. Jeong, H. Choi, H. Kato and A. Inoue: Joining of Zr-based bulk metallic glasses using the friction welding method, *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435 (2007), 102-105.
  - 26) Y. Kawahito, T. Terajima, H. Kimura, T. Kuroda, K. Nakata, S. Katayama and A. Inoue: High-power fiber laser welding and its application to metallic glass  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ , *Materials Science and Engineering B*, 148-1-3 (2008), 105-109.
  - 27) Y. Kawamura and Y. Ohno: Superplastic bonding of bulk metallic glasses using friction, *Scripta Materialia*, 45-3 (2001), 279-285.
  - 28) J. Kim, S. Shin and C. Lee: Characterization of the Gas Tungsten Arc Welded  $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$  Bulk Metallic Glass Weld, *Materials Transactions*, 46-6 (2005), 1440-1442.
  - 29) J. Kim, D. Lee, S. Shin and C. Lee: Phase evolution in  $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$  bulk metallic glass Nd:YAG laser weld, *Materials Science and Engineering A*, 434-1-2 (2006), 194-201.
  - 30) J. H. Kim, C. Lee, D. M. Lee, J. H. Sun, S. Y. Shin and J. C. Bae: Pulsed Nd:YAG laser welding of  $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$  bulk metallic glass, *Materials Science and Engineering A*, 449-451 (2007), 872-875.
  - 31) Y. Kawamura, S. Kagao and Y. Ohno: Electron-Beam Welding of Zr-Based Bulk Metallic Glass to Crystalline Zr Metal, *Materials Transactions*, 42-12 (2001), 2649-2651.
  - 32) T. Shoji, Y. Kawamura and Y. Ohno: Friction welding of bulk metallic glasses to different ones, *Materials Science and Engineering A*, 375-377-1-2 (2004), 394-398.
  - 33) T. Ohkubo, S. Shoji, Y. Kawamura and K. Hono: Nanostructure analysis of friction welded Pd-Ni-P/Pd-Cu-Ni-P metallic glass interface, *Scripta Materialia*, 53-5 (2005), 493-497.
  - 34) Y. Kawamura: Liquid phase and supercooled liquid phase welding of bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering A*, 375-377-1-2 (2004), 112-119.
  - 35) Y. Kawamura, T. Shoji and Y. Ohno: Welding technologies of bulk metallic glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317-1-2 (2003), 152-157.
  - 36) J. Kim and Y. Kawamura: Electron beam welding of the dissimilar Zr-based bulk metallic glass and Ti metal, *Scripta Materialia*, 56-8 (2007), 709-712.
  - 37) T. Tsumura, K. Kobayashi, K. Nakata, N. Yoneyama, T. Murakami, H. Kimura and A. Inoue: WELDABILITY AND MECHANICAL PROPERTY OF  $Ni_{53}Nb_{20}Ti_{10}Zr_8Co_6Cu_3$  METALLIC GLASS FOIL BY LASER WELDING, *Ceramic Transactions*, 198 (2006), 109-115.
  - 38) D. V. Louzguine-Luzgin, G. Xie, T. Tsumura, K. Nakata, Y. Murakami, H. M. Kimura and A. Inoue: THE STRUCTURE OF THE WELDED ZONE AND PHASE TRANSFORMATION BEHAVIOR OF Ni-BASED BULK-GLASS FORMING ALLOY, *Ceramic Transactions*, 198 (2006), 3-8.
  - 39) S. Hamada, T. Tsumura, K. Nakata, Y. Kawahito, H. Kimura and A. Inoue: Dissimilar weldability of Ni-base metallic glass foils and stainless steel, 8th International Welding Symposium, Japan Welding Society, (2008), p. 307.
  - 40) D. V. Louzguine-Luzgin, G. Q. Xie, T. Tsumura, H. Fukuda, K. Nakata, H. M. Kimura and A. Inoue: Structural investigation of Ni-Nb-Ti-Zr-Co-Cu glassy samples prepared by different welding techniques, *Materials Science and Engineering B*, 148-1-3 (2008), 88-91.
  - 41) 濱田, 津村, 中田, 木村, 井上 : Ni 基金属ガラス箔とステンレス鋼の異材接合特性, 溶接学会全国大会講演概要, 83 (2008), 324-325.
  - 42) S. Hamada, T. Tsumura, K. Nakata, Y. Kawahito, H. Kimura and A. Inoue: Dissimilar weldability of Ni-base metallic glass foils and stainless steel, IUMRS International Conference in Asia 2008, (2008), JP-37 (CD-ROM).
  - 43) 津村, 中田, 高橋, 前田, 岩本 : Ni 基金属ガラス箔の溶接接合特性評価, 特定領域研究「金属ガラスの材料科学」最終年度(平成 19 年度)全体報告会概要, 15 (2008), 12-13.
  - 44) J. Schroers, A. Masuhr, W. L. Johnson and R. Busch: Pronounced asymmetry in the crystallization behavior during constant heating and cooling of a bulk metallic glass-forming liquid, *Physical Review B*, 60-17 (1999), 11855-11858.
  - 45) J. Schroers, R. Busch, S. Bossuyt and W. L. Johnson: Crystallization behavior of the bulk metallic glass forming  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$  liquid, *Materials Science and Engineering A*, 304-306 (2001), 287-291.
  - 46) 河村 : 金属ガラスの接合加工 - 液相・過冷却液相接合 -, 金属, 75-2 (2005), 113-120.
  - 47) 木下, 水谷, 川人, 片山 : ステンレス鋼の高出力ファイバーレーザ溶接とその特徴的な溶接部の形成機構の解明, 溶接学会論文集, 25-1 (2007), 18-23.