

金属ガラスのレーザー溶接

中田 一博

大阪大学 接合科学研究所

金属ガラスのレーザー溶接

中田 一博

大阪大学 接合科学研究所

1 はじめに — 金属ガラスとは

一般の金属では原子は規則的に配列した結晶構造の形をとる。一方、われわれがよく知っているいわゆる酸化物ガラスは原子が長範囲的に無秩序にランダムに配列した非晶質構造をとる。

しかし金属のなかでも、液体状態から超急冷で凝固冷却すると原子が長範囲的に無秩序にランダムに配列した非晶質構造をとるものがあり、これを非晶質金属と呼ぶ。

さらに非晶質金属のなかでもバルク金属ガラス（もしくは単に金属ガラスとも呼ばれる）は、原子径が12%以上異なり、しかも化合物形成傾向を有する元素を3種類以上混合・溶解して、銅鋳型などに铸造することにより製作した直径数mm以上のバルク形状材で、長範囲的にランダムな原子配列をもち、結晶化前に明瞭なガラス遷移と過冷却液体域が観察される金属と定義されている¹⁾。

図1に示すように従来型の非晶質金属を製作するには 10^6 K/s以上の冷却速度が必要とされるのに対して、金属ガラスでは $1 \sim 10^2$ K/s台の比較的遅い冷却速度でも製作

が可能である^{2,3)}。このため工業材料として使用可能な寸法の試料作製が視野に入ってきている。

本稿では、金属ガラスの溶接の可能性について、とくにレーザー溶接に注目して紹介する。

2 金属ガラスの溶接・接合の特徴

材料が工業材料として使用されるためには、多くの場合、部材・部品として機能的に、あるいは構造的に接合可能なことが要求される。一般的な溶接では材料に熱を与えてこれを再溶融して接合する。この場合、再溶融に引き続く溶融金属の凝固時の冷却速度が非晶質相形成に関する臨界冷却速度よりも大きければ接合部は非晶質状態のまま接合が可能となる。溶接熱源では数百K/s程度の冷却速度を得ることはそれほど困難ではない。

一方、図2⁴⁾に示すように溶接に際しては、完全に溶融する部分と、さらにその周囲に溶融はしないが熱影響を受ける部分がある。その境界温度はいわゆる融点 T_m であり、ここより各場所の最高加熱温度は連続的に低下して室温に至る。通常の結晶金属では、熱影響部ではマク

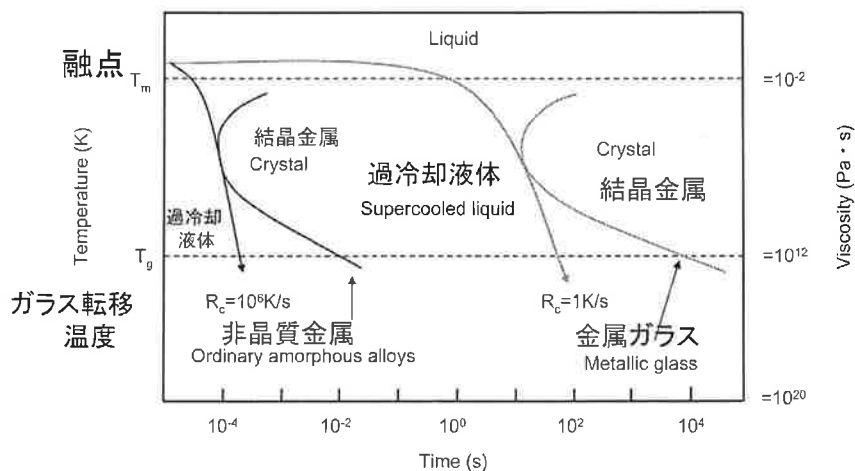


図1 従来型アモルファス合金とZr基金属ガラスの相違を示す結晶化のTTT線図

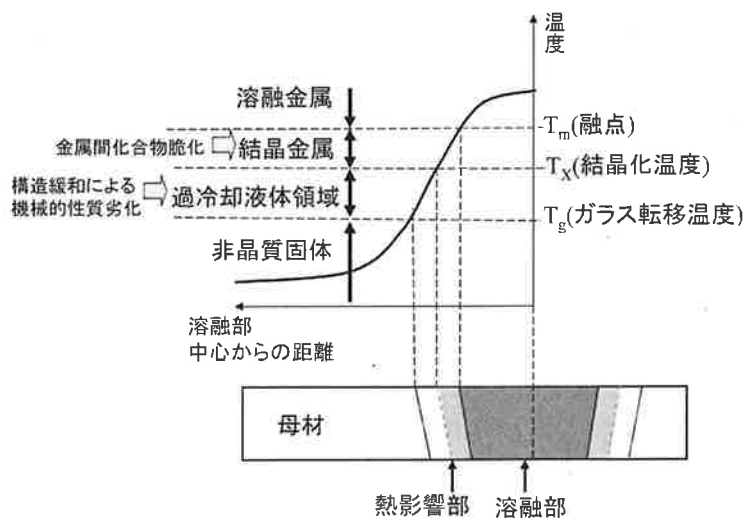


図2 金属ガラス溶接部の特性温度と形成組織の模式図

表1 これまでに報告された金属ガラスの同種接合例

金属ガラス材料	接合プロセス							ろう付
	固相接合法				溶融溶接			
	摩擦圧接	PSW	超音波接合	抵抗溶接	抵抗スポット	電子ビーム	レーザー溶接	
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	○							
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	○							
Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₅ Cu ₃₀	○	○	○	○		×	○	
Zr ₄₁ Be ₂₃ Ti ₁₄ Cu ₁₂ Ni ₁₀	○					○		
Zr ₄₅ Cu ₄₈ Al ₇							○	
Zr ₅₀ Cu ₄₀ Al ₁₀					○			
Zr ₅₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ Al ₁₀					○			
Zr ₅₇ Ti ₅ Cu ₂₀ Ni ₈ Al ₁₀								○*Ni/Alろう
Cu ₅₄ Ni ₆ Zr ₂₂ Ti ₁₈							○	
Ni ₅₃ Nb ₂₀ Ti ₁₀ Zr ₈ Co ₆ Cu ₃						○	○	
Ni ₆₀ Nb ₁₅ Ti ₁₅ Zr ₁₀							○	

○：非晶質状態での接合可能， ×：結晶化により接合不可， □：未検討

口組織的には再結晶や結晶粒成長，ミクロ的には析出物の分解，成長，あるいは元素偏析などが起こる。一般の結晶金属では熱影響部の目安は再結晶温度以上に加熱された部分となるが，金属ガラスでは結晶化開始温度 T_x や過冷却液体金属温度（ガラス転移温度） T_g が熱影響部を規定する特性温度となる。

金属ガラスでは，液体状態から急冷される溶融部に比して，溶融をとまわずに再加熱後に冷却される熱影響部は格段に結晶化しやすくなっている。このため溶接部全体を非晶質として接合するためには，溶融部はもちろんのこと，熱影響部における臨界冷却速度以上の十分に早い冷却速度で溶接を行う必要がある。さらに熱影響部においては，再加熱に伴う原子の再配列によって起こるいわゆる構造緩和⁵⁾の影響も考慮する必要がある。一方，固相接合においても同様の配慮が必要であり，かつ最高加熱温度を T_x 以下としなければならない。

したがって，金属ガラスの接合においては入熱量を可

能な限り小さくして，溶融部及び熱影響部の幅を狭くし，かつ急速加熱・急速冷却により接合時間を極力短くして熱影響を受ける時間が短くなるような接合プロセスや接合条件を選択する必要がある。さらに，接合部材の放熱・抜熱が効率的に行われるような部材固定治具の工夫も必要となる。

表1⁴⁾にこれまでに公表された金属ガラスと接合プロセスとの関係をまとめて示す。○印は非晶質状態での接合が可能，×印は結晶化のために接合が不可能，斜線は報告が無かったものを示す。Pd基2種類，Zr基7種類，Cu基1種類，Ni基2種類の金属ガラスの接合性が検討されている。溶融溶接法としては高エネルギービーム熱源を用いる電子ビーム溶接及びレーザー溶接と，抵抗発熱を利用する抵抗溶接及び抵抗スポット溶接が用いられている。また固相接合法として摩擦圧接，摩擦攪拌接合，超音波接合が検討され，またろう付も検討された。

このうち一般的に連続した接合部が得られ，継手形状

裕度が大きく、実用性の高い接合法はレーザー溶接となる。

3 金属ガラスのレーザー溶接

ここでは写真1に示す片ロール法で作成された燃料電池のセパレータ材として注目されている高強度・高耐食性のNi基金属ガラス箔のレーザー溶接例⁶⁾を紹介する。組成はNi₅₃Nb₂₀Ti₁₀Zr₈Co₆Cu₃ (at. %) の多成分系であり、その寸法は幅50mm、厚さ25 μ mである。

図3は箔材の半導体レーザー溶接によるビードオンプレート溶接部の外観である。溶接速度が4 m/min以下では冷却速度が遅いために溶融部が結晶化してビードに縦割れや横割れが発生したが、溶接速度が6 m/min以上では割れの無いビードが得られている。

図4は溶接速度6 m/minのビード断面における硬さ分布を示す。母材はHV740に対して、溶融部はほぼ同程度か、若干高い程度である。これに対してその両側の部分は約HV1150と著しく硬化している。図4下部には(a)母材、(b)硬化部、(c)溶融部の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す⁷⁾。(a)の母材部は結晶相の認められ

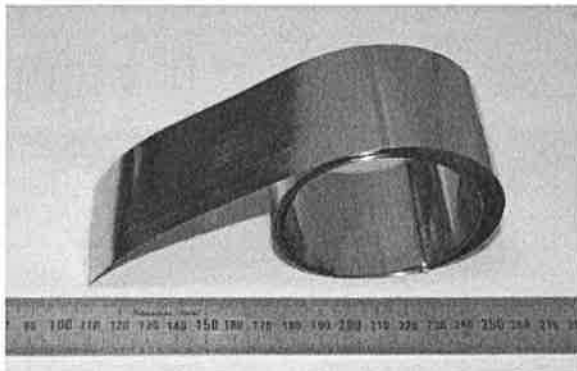


写真1 片ロール法で作製されたNi基金属ガラス箔材外観写真：リボンの幅50mm、厚さ25 μ m

ない無特徴の完全な非晶質状態を示す。一方、(c)の溶融部は、完全な非晶質相ではなく、非晶質相中に平均粒径170nmの微結晶が分散した組織であった。このため硬さもほぼ母材相当であった。しかし硬化部は平均粒径400nmの結晶が全面に析出しており、結晶化により金属間化合物(Ni₄Ti₃)が析出し、硬さが母材と比較して著しく上昇したことが分かる。図4には図2の考え方を参考にして推定特性温度域を当てはめており、TEM組織を合わせてみると、溶融部($T \geq T_m$)と熱影響部($T_m \geq T \geq T_x$ および $T_x \geq T \geq T_g$)の違いが分かる。

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は、液体からの冷却時に比して固体からの再加熱時の方がガラス形成能が低く、溶融部より熱影

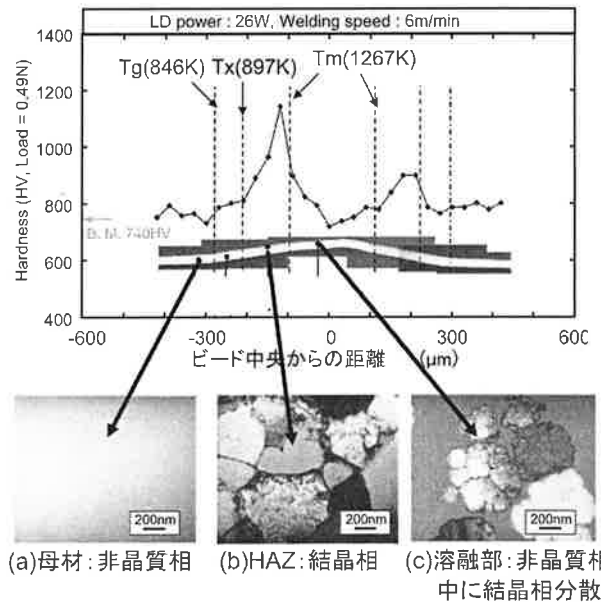


図4 Ni基金属ガラス箔材の半導体レーザーによるビードオンプレート溶接部断面硬さ分布と各部のTEM写真

LD power	26 W			
Welding speed	2 m/min	4 m/min	6 m/min	12 m/min
OM				
SEM				

500 μ m

図3 Ni基金属ガラス箔材の半導体レーザーによるビードオンプレート溶接部外観

響部で結晶化しやすいためである。すべてが非晶質状態の溶接部を形成するには、冷却速度を大きくしHAZ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。

次に半導体レーザーよりもパワー密度の高いファイバーレーザーを用いて、同じNi基金属ガラス箔材の重ね溶接継手を行った例を図5に示す⁸⁾。ファイバーレーザー出力120W、溶接速度6 m/minである。重ね継手ビード部に割れなどの溶接欠陥は見られず、硬さも母材相当であった。

また、溶接部各部において微小領域X線回折結果ではNi₄Ti₃結晶化ピークは認められず、溶接ビードの高解像度TEM観察⁹⁾では1 nmオーダーの中範囲規則性がごくわずかに存在する可能性が認められたが、概ね非晶質であり、非晶質状態の溶接部が形成された。

重ね継手試験片の引張せん断試験では破断は重ね継手部の溶融境界部からHAZにかけての応力集中部もしくは母材部で発生した。HAZの結晶化を防止しても、金属ガラスによっては非晶質材の加熱に起因する構造緩和⁵⁾により強度が低下することが知られており、溶接プロセスからの検討と同時に、溶接性を考慮した金属ガラスからの材料開発も望まれる。

図6¹⁰⁾はガラス形成能が高いことで知られているZr基金属ガラスの板厚1 mmで50mm角の板材のファイバー

溶接例であり、溶接部断面のX線回折法による評価結果も合わせて示されている。入熱過多になると結晶化により金属間化合物が生成して脆化し、割れが発生して接合が困難となるが、最適溶接条件では板材の非晶質状態での接合が可能であることを示している。

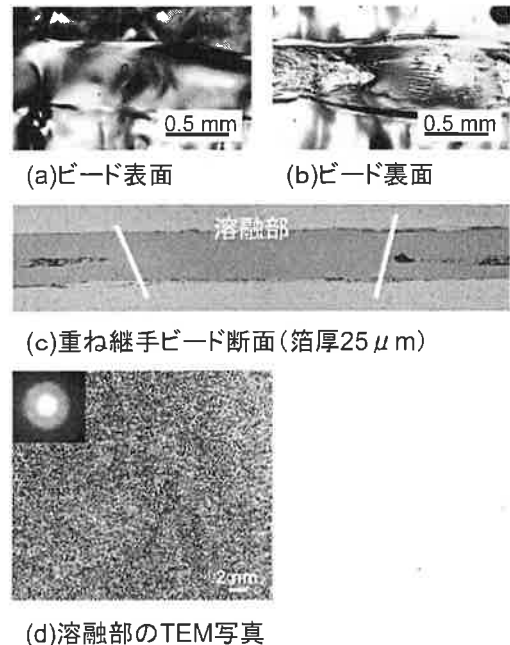
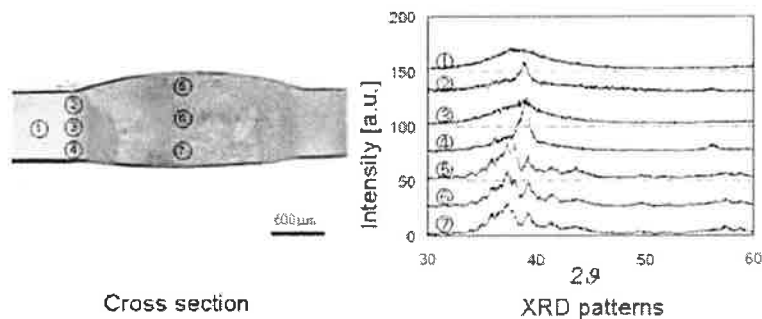
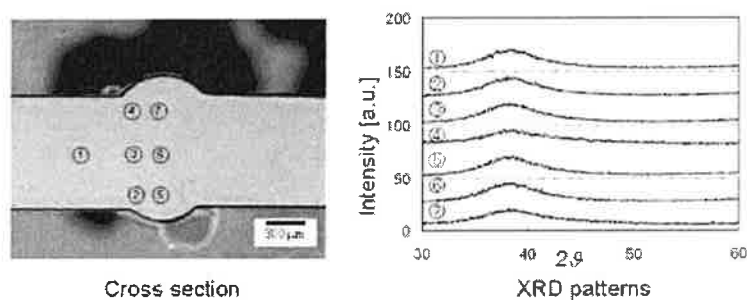


図5 ファイバーレーザーによる重ね溶接継手：Ni基金属ガラス箔、溶接速度6m/min、レーザー出力120W、ビーム径50 μm



(a) 溶接速度 48 m/min



(b) 溶接速度 72 m/min

図6 Zr基金属ガラスのファイバーレーザー溶接部断面組織とX線回折結果：板厚1 mm材、2.5kW、ビーム径130 μm

4 おわりに

バルク金属ガラスはその発見後まだ約20年しか経っていない新しい金属素材であるが、従来金属を凌駕する多くの優れた特性を有している。拙稿が溶接技術開発の面から、バルク金属ガラスの工業応用の一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) 井上明久監修：新機能材料 金属ガラスの基礎と産業への応用，(株)テクノシステム，(2009年1月)，5-6.
- 2) 河村能人：シンポジウム予稿「接合・溶接技術の最前線」
- 3) 井上明久監修：新機能材料 金属ガラスの基礎と産業への応用，(株)テクノシステム，(2009年1月)，24.
- 4) 中田一博：溶接学会誌，78-2 (2009)，94-97.
- 5) 井上明久監修：新機能材料 金属ガラスの基礎と産業への応用，株式会社テクノシステム，(2009年1月)，125-135.
- 6) T.Tsumuraら：Ceramic Transactions, 198 (2006)，109-115.
- 7) D.V.Louzguine-Luzginら：Ceramic Transactions, 198 (2006)，3-8.
- 8) 津村ら：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」平成19年度研究成果報告書，(2008年3月) 3-4.
- 9) D.V.Louzguine-Luzginら：Materials Science and Engineering B,148 (2008)，88-91.
- 10) 片山ら：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」平成19年度研究成果報告書，(2008年3月) 77-78.

