

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月17日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06025

研究課題名(和文) 金属ガラスの過冷却液体を利用した接合と継手評価

研究課題名(英文) Welding of the metallic glass in the super cooling liquid state

研究代表者

寺島 岳史 (Takeshi, Terajima)

神奈川大学・工学部・准教授

研究者番号：10402992

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ヒートガンを用いてArガスジェットを発生させ、これをAu60Cu15.5Ag7.5Si17金属ガラス試験片(ガラス遷移温度 $T_g$ 87、結晶化温度 $T_x$ 127)に照射して過冷却液体接合を試みた。重ね合わせた試験片にヒートガンをスポット照射して過冷却液体接合を試みたところ、過冷却液体への遷移に伴って照射部分が軟化するのを確認した。高速Arガスジェットのガス圧に加えて超音波振動子を併用することで接合界面近傍で塑性流動性が起こり、結果として接合部を形成させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ガラス特有の過冷却液体状態(液相線温度の6割程度で軟化)に着目し、この付近にガス温度を調節したArガスジェットを熱源に用いてAu60Cu15.5Ag7.5Si17金属ガラスの過冷却液体接合を試みた。その結果、結晶化させることなく接合することに成功した。これより次のことを明らかにした。1：ガス温度をガラス遷移温度 $T_g$ 以上、結晶化温度 $T_x$ 以下に保つことで直ちに結晶化させることなく過冷却液体状態に遷移させることができた、2：過冷却液体接合後は急冷する必要がなく結晶化を防ぐことができた、3：高速Arガスジェットのガス圧に加えて超音波振動子を併用することで接合を達成することができた。

研究成果の概要(英文)：Spot welding of the Au60Cu15.5Ag7.5Si17 metallic glass (the glass transition temperature,  $T_g$ =87 deg.C and the crystallization temperature,  $T_x$ =127 deg.C) in the supercooling state was examined using the heat gun. The specimen was softened and showed viscous flow according to the glass transition from the glass state to the supercooling liquid state. The metallic glass was successfully weld under the assist of the supersonic transducer, which assisted the viscos flow at the welding spot.

研究分野：機械材料

キーワード：金属ガラス 過冷却液体状態 接合

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

金属ガラス（バルクアモルファス合金）はその特異な原子構造に起因して結晶金属には無い種々の優れた性質を有しているため「次世代機械材料」として期待されている。しかしながら非平衡材料であるため、液相からの冷却速度が材料固有の臨界冷却速度を下回ると直ちに結晶化して脆弱な金属間化合物を形成する。そのため金属ガラスは溶接が難しくそれが産業応用を制限してきた。

金属ガラスの接合を実現するために、申請者は金属ガラス特有の「過冷却液体」に着目した。金属ガラスは室温から昇温していくとガラス遷移温度  $T_g$  において過冷却状態に遷移して粘性流動性を示す。そしてさらに昇温していくと結晶化温度  $T_x$  において直ちに結晶化して脆弱な金属間化合物を形成する。一度結晶化すると冷却しても過冷却液体やアモルファスには戻らない。そこで金属ガラスの温度  $T$  を厳密に  $T_g < T < T_x$  に保って過冷却液体に遷移させた上で、その粘性流動性を利用して接合を行う手法を提案する。過冷却液体状態を利用した接合プロセスでは急冷の必要がなく、またレーザー溶接のような融接で問題であった熱影響部での結晶化も起こりえないところにアドバンテージがある。

### 2. 研究の目的

金属ガラス特有の過冷却液体状態を利用した接合を検討した。金属ガラスはガラス遷移温度  $T_g$  から結晶化温度  $T_x$  までの温度域に加熱されると過冷却液体状態に遷移して液状化する。ヒートガンから放出される Ar ガスジェットを熱源として用いて、ガス温度  $T$  を  $T_g < T < T_x$  に保ちながら金属ガラス試験片に照射すれば、結晶化を抑えながらアモルファスの接合部が得られると予想される。ガラス遷移温度  $T_g$  が極端に低い Au 基金属ガラスの開発を行い、ヒートガンによる過冷却液体接合の実現を目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) Au 基金属ガラスの作製

金属ガラス合金は  $Au_{65}Cu_{13}Ag_5Si_{17}$  (at%)、 $Au_{60}Cu_{15.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ 、 $Au_{55}Cu_{18}Ag_{10}Si_{17}$ 、 $Au_{50}Cu_{20.5}Ag_{12.5}Si_{17}$  を作製した。母合金は高周波誘導炉を用いて作製し、金属ガラス試験片はそれを真空鑄造装置で Cu 鑄型に鑄込んで急冷して作製した。試験片サイズは  $1 \times 20 \times 20 \text{mm}$  とした。

結晶性は X 線回折 (XRD)、ガラス遷移温度  $T_g$  および結晶化温度  $T_x$  は示差走査熱量測定 (DSC) で評価した。過冷却液体状態の熱的安定性は、DSC を用いて TTT 線図 (時間-温度-変態線図) を作成して評価した。過冷却液体状態での粘性係数は熱機械分析 (TMA) による針入れ深さから見積もった。針の断面直径は  $\phi 1 \text{mm}$  とし、針入れ荷重は  $0.5 \text{N}$  とした。

#### (2) ヒートガンとガス温度測定

Fig.1 にヒートガン装置の外形を示す。ヒートガンのノズル径は  $\phi 2 \text{mm}$  とした。キャリアガスには Ar を使い、流量とヒーターへの供給電力を調節することで任意のガス温度の Ar ガスジェットを発生させた。

#### (3) ヒートガンを熱源とした過冷却液体接合

接合のセットアップを Fig.2 に示す。重ね合わせた金属ガラス試験片に Ar ガスジェットをスポット照射し、超音波振動したコテを接合部にあてて接合を行った。Ar 流量は  $100 \text{slm}$ 、ガス温度は  $120^\circ\text{C}$ 、ノズルと試験片の間隔は  $1 \text{mm}$ 、超音波振動子は定格  $20 \text{W}$ 、 $40 \text{kHz}$  のものを用いた。

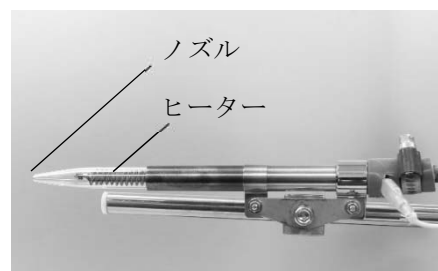


Fig.1 ヒートガン

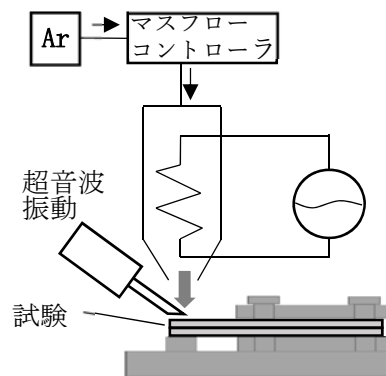


Fig.2 ヒートガン接合

### 4. 研究成果

#### (1) Au 基金属ガラス

Fig.3 に XRD の結果を示す。 $Au_{65}Cu_{13}Ag_5Si_{17}$ 、 $Au_{60}Cu_{15.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ 、 $Au_{55}Cu_{18}Ag_{10}Si_{17}$  はアモルファス特有のブロードなハローが観察されたが、 $Au_{50}Cu_{20.5}Ag_{12.5}Si_{17}$  は結晶相からの鋭い回折ピークが複数観察された。Fig.4 に DSC の結果を示す。 $Au_{65}Cu_{13}Ag_5Si_{17}$ 、 $Au_{60}Cu_{15.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ 、 $Au_{55}Cu_{18}Ag_{10}Si_{17}$  は過冷却液体状態への遷移に伴う吸熱と結晶化に伴う放熱のピークが観察され、明瞭な過冷却液体状態を有することが分かった。一方で  $Au_{50}Cu_{20.5}Ag_{12.5}Si_{17}$  ではこれらが観察されなかった。以上の結果から本研究で作製した合金の中では Au の含有量が  $55 \sim 65\%$  の範囲で金属ガラスを形成することができた。 $Au_{65}Cu_{13}Ag_5Si_{17}$ 、 $Au_{60}Cu_{15.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ 、 $Au_{55}Cu_{18}Ag_{10}Si_{17}$  の  $T_g$  はそれぞれ  $77^\circ\text{C}$ 、 $87^\circ\text{C}$ 、 $101^\circ\text{C}$ 、 $T_x$  はそれぞれ  $113^\circ\text{C}$ 、 $127^\circ\text{C}$ 、 $120^\circ\text{C}$  であった。

#### (2) 過冷却液体状態の安定性

Fig.5 に  $\text{Au}_{60}\text{Cu}_{15.5}\text{Ag}_{7.5}\text{Si}_{17}$  金属ガラスの TTT 線図を示す。TTT 線図は  $T_g$  付近で長時間側に伸びる右肩下がりの直線になった。過冷却液体状態はその潜伏時間が長いほど安定であるといえるが、仮に  $100^\circ\text{C}$  で読み取った潜伏時間は  $557\text{ s}$  であった。このように作製した金属ガラスは、比較的安定な過冷却液体状態を有することが分かった。

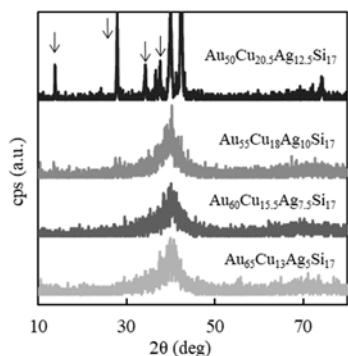


Fig.3 XRD

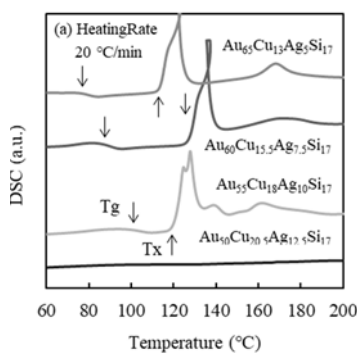


Fig.4 DSC

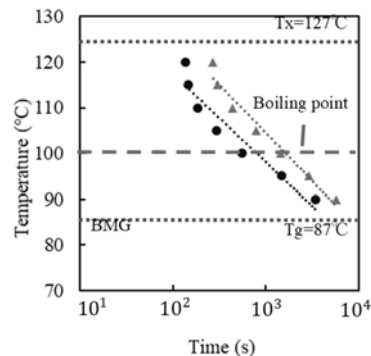


Fig.5 TTT 線図  
( $\text{Au}_{60}\text{Cu}_{15.5}\text{Ag}_{7.5}\text{Si}_{17}$ )

### (3) 過冷却液体状態の粘性

Fig.6 に過冷却液体状態の  $\text{Au}_{60}\text{Cu}_{15.5}\text{Ag}_{7.5}\text{Si}_{17}$  金属ガラスに針入れ試験を行った結果を示す。 $112^\circ\text{C}$  と  $122^\circ\text{C}$  は試験中に結晶化したため針入れが途中で飽和している。いずれの温度においても針入れ深さは時間に対してリニアに変化しており、また温度の上昇とともに針入れ速度が増加することから急速に軟化していることが分かった。ここで針入れ深さと粘性係数の関係は次式で近似される<sup>①</sup>。

$$W = 2\pi r D \eta \left( \frac{dD}{dt} \right) + \pi r^2 \eta \left( \frac{dD}{dt} \right) \quad (1)$$

(1)式を積分して、

$$\frac{Wt}{\eta} = \pi r D^2 + \pi r^2 D = \text{const.} \quad (2)$$

ただし荷重  $W = 0.5\text{ [N]}$ 、針の半径  $r = 0.5 \times 10^{-2}\text{ [m]}$ 、針入れ深さ  $D\text{ [m]}$ 、時間  $t\text{ [s]}$ 、粘性係数  $\eta\text{ [Pa}\cdot\text{s]}$ 。

(2)式と実験値から粘性係数を見積もった結果を Fig.7 に示す。過冷却液体状態において  $82^\circ\text{C}$  から  $112^\circ\text{C}$  に昇温すると粘性係数は  $10^{11}\text{ Pa}\cdot\text{s}$  台から  $10^8\text{ Pa}\cdot\text{s}$  台に急激に減少することが分かった。

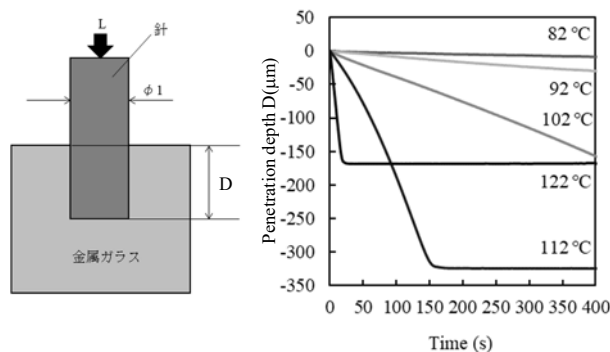


Fig.6 過冷却液体状態における針入れ深さ

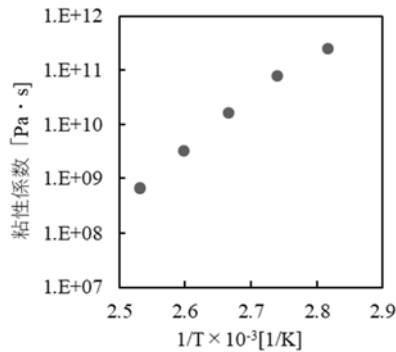


Fig.7 過冷却状態の粘性係数

### (4) ガス温度と試験片温度

ガス温度  $100^\circ\text{C}$  の Ar ガスジェットを金属ガラス試験片に対して  $1\text{ mm}$  離して照射し、照射部の温度を熱電対で直接測定した結果を Fig.8 に示す。照射部の温度は  $30\text{ s}$  でガス温度に到達し、その後はガス温度と同じ温度に保たれることが分かった。つまり照射部は  $T_g=78^\circ\text{C}$  と  $T_x=127^\circ\text{C}$  の間に保たれ、直ちに結晶化させることなく過冷却液体状態に遷移させることが分かった。

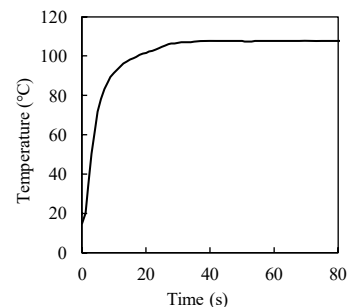


Fig.8 ヒートガン照射後の試験片温度

### (5) 接合

重ね合わせた  $\text{Au}_{60}\text{Cu}_{15.5}\text{Ag}_{7.5}\text{Si}_{17}$  金属ガラス試験片の端部にガス温度  $120^\circ\text{C}$  の Ar ガスジェットをスポット照射して接合した接合部の断面を Fig.9 に示す。試験片は過冷却液体状態に遷移する

と急激に軟化し、Ar ガスジェットの高圧により塑性流動した。さらに超音波振動したコテを併用することで接合することに成功した。

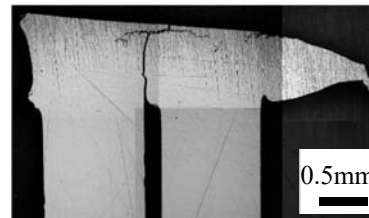


Fig.9 接合部断面

〈引用文献〉

- ① M. Kunugi, R. Ota and T. Yamate, 材料, 15 巻, 1996, 567

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- ① 中尾陽一、坂田脩、林晃生、寺島岳史、Zr 基金属ガラスに対する単結晶ダイヤモンド切削による鏡面加工の試み、査読有、砥石加工学会誌、62 巻、4 号、2018、pp.211-218  
doi.org/10.11420/jsat.62.211
- ② S. Sakata, A. Hayashi, T. Terajima and Y. Nakao, Influence of Cutting Condition on Surface Roughness in Single Point Diamond Turning of Zr-Based Bulk Metallic Glass, 査読有, ASME 2016, Volume2, 2016, V002T02A005-V002T02A009  
doi:10.1115/IMECE2016-66289

〔学会発表〕 (計 3 件)

- ① 高木初起、寺島岳史、ガラス遷移温度が沸騰水温度以下の Au 基金属ガラスの開発、日本機械学会関東支部第 25 期総会・講演会、千葉工業大学、2019 年 3 月 19 日
- ② 永田舜也、寺島岳史、金属ガラスウールの開発と評価、日本機械学会関東支部第 24 期総会・講演会、電気通信大学、2018 年 3 月 17 日
- ③ S. Sakata, A. Hayashi, T. Terajima and Y. Nakao, Influence of Cutting Condition on Surface Roughness in Single Point Diamond Turning of Zr-Based Bulk Metallic Glass, ASME 2016, Phoenix USA, Nov. 11-17, 2016

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。