



Title	摩擦攪拌プロセスを用いた金属ガラスの接合および金属ガラスによる部分複合化技術に関する研究
Author(s)	池, 英洙
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/23492
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

摩擦攪拌プロセスを用いた金属ガラスの接合および
金属ガラスによる部分複合化技術に関する研究

2010 年

大阪大学

工学研究科マテリアル生産科学専攻

池 英洙

摩擦攪拌プロセスを用いた金属ガラスの接合および
金属ガラスによる部分複合化技術に関する研究

2010 年

大阪大学

工学研究科マテリアル生産科学専攻

池 英洙

目次

第1章 序論

1.1 目的	1
1.2 本論文の構成	3
〈第1章の参考文献〉	6

第2章 摩擦攪拌接合と金属ガラス

2.1 緒言	7
2.2 摩擦攪拌接合の原理および特性	7
2.3 摩擦攪拌接合の接合支配因子	9
2.4 摩擦攪拌接合の研究の現状	10
2.4.1 軽金属及び鉄鋼材料の摩擦攪拌接合	10
2.4.2 摩擦攪拌プロセス	11
2.5 金属ガラス	11
2.6 金属ガラスの接合	15
2.7 金属ガラスに適用された溶接及び接合プロセス	15
2.7.1 同種金属ガラスの溶接及び接合	15
2.7.2 異種金属ガラスの接合	16
2.7.3 結晶金属と金属ガラスの溶接及び接合	17
2.8 摩擦攪拌接合の金属ガラスへの応用の期待効果	17
2.9 金属ガラスの摩擦攪拌接合の特殊装置および接合ツール	18
2.10 結言	18
〈第2章の参考文献〉	19

第3章 Zr 基金属ガラスの摩擦攪拌接合

3.1 緒言	21
3.2 実験方法	21

3.2.1	金属ガラスの作製	21
3.2.2	接合方法	21
3.2.3	微細構造及び機械的特性の評価方法	22
3.3	実験結果と考察	23
3.3.1	ツールの形状	23
3.3.2	スターインプレート接合	25
3.3.2.1	接合条件の依存性	25
3.3.2.2	微細構造及び機械的特性	26
3.3.3	被接合材の板厚の影響	30
3.3.4	突き合わせ接合	34
3.3.5	超硬合金ツールを用いた接合	37
3.3.6	高濃度 Zr プレートを用いた摩擦攪拌接合	43
3.4	結言	49
	〈第3章の参考文献〉	51
第4章 Zr 基金属ガラス/純 Al の異材接合		
4.1	緒言	52
4.2	実験方法	53
4.2.1	接合方法	53
4.2.2	評価方法	53
4.3	実験結果及び考察	55
4.3.1	接合条件の依存性	55
4.3.2	微細構造及び機械的特性	59
4.4	結言	68
	〈第4章の参考文献〉	69
第5章 Zr 基金属ガラス/純銅の異材接合		
5.1	緒言	70

5.2	実験方法	70
5.2.1	接合方法	70
5.2.2	評価方法	71
5.3	実験結果及び考察	72
5.3.1	接合条件の依存性	72
5.3.2	微細構造及び機械的特性	73
5.4	結言	81
	〈第5章の参考文献〉	82
第6章	摩擦攪拌プロセスによる Fe 基金属ガラス分散アルミニウム基複合材料の作製	
6.1	緒言	83
6.2	実験方法	84
6.2.1	接合方法	84
6.2.2	評価方法	85
6.3	実験結果及び考察	85
6.3.1	Fe 基金属ガラス及び純 Fe 粒子の分散	85
6.3.2	微細構造及び機械的特性	88
6.3.3	硬さに及ぼす移動速度、パス数の影響	90
6.3.4	Fe 基金属ガラス及び純 Fe の粒子の固溶度	96
6.4	結言	99
	〈第6章の参考文献〉	100
第7章	総括	101
	研究業績	105
	謝辞	109

第1章 序論

1.1 目的

過去数千年間にわたり人類は結晶の構造を持つ金属を使用して、多数の発展を遂げてきた。高度な産業社会となった現在においては広範囲な物性の実現と応用が可能となり、例えば、自動車、航空産業などの軽量材料で活用されるアルミニウム合金の場合、既存軽量性に加えて鉄鋼材料を凌駕する強度を持ったり、セラミックス材料と比較して耐磨耗、耐食性などの高機能性を持つ材料が要求されている^[1]。しかし、既存の結晶質材料での組成制御の利用、熱処理や凝固法を通じた新しい特性開発は、ほぼ限界に近づきつつあり、高度な産業社会の時代的要求に符合するためには、多くの問題がある。例えば、近來において多くの発展が見られる宇宙航空分野と原子力分野では、超高温などの極限状況でも強度、耐酸化性、耐食性を維持することができる新しい高機能性材料の開発がさらに切実に要求されている^[2]。したがって、近來のこのような必要性に符合し、金属材料の微細組織を原子、分子レベルでの極微細制御をすることにより、材料の特性を画期的に向上させる構造制御技術が注目を集めている。特に、材料内部の非晶質相を用いて、既存の結晶質材料では得られなかった新しい特性を得るための研究が進行中である^[3]。金属ガラスは非晶質相の原子構造に起因する高硬度、耐磨耗性、磁性特性、耐食性、成形能などの優れた特性を持っているため、次世代材料として注目されている^[4-7]。しかし、Fig.1.1の金属ガラスの連続冷却結晶化変態図に示すように、金属ガラスを作製するためには大きな冷却速度(1-100K/s)が要求されるため大きさが制限され、構造材に適用するにはまだ多くの問題があるのが現状である。そこで最近、金属ガラスを構造材に適用するため、金属ガラスの接合について様々な研究が行われており、電子ビーム、スパーク、パルス電流接合と爆着圧接などで、その実現可能性が示されている^[8-13]。

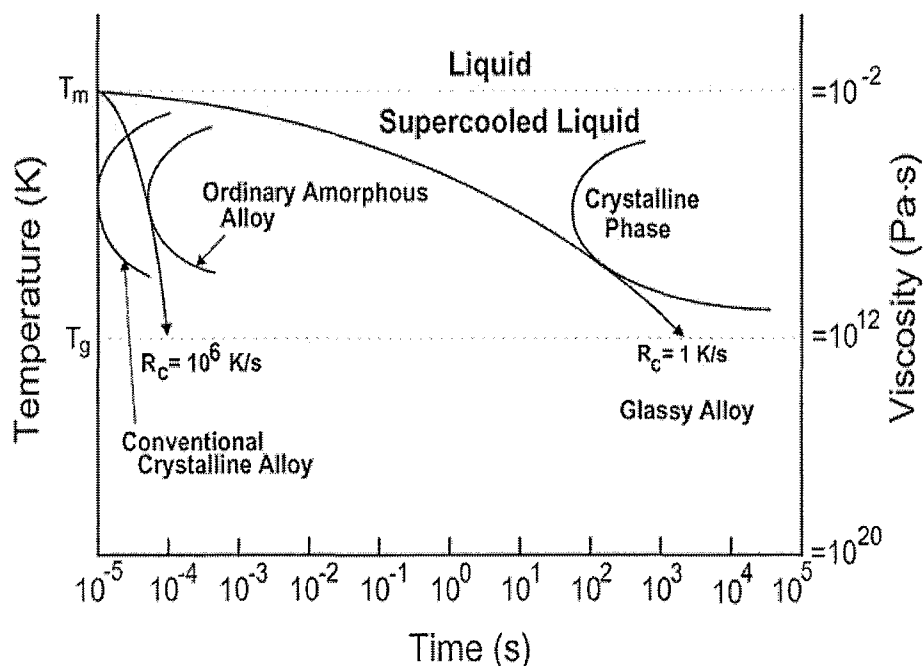


Fig. 1.1 Continuous cooling transformation diagram of bulk metallic glass^[14].

摩擦攪拌接合(Friction Stir Welding: FSW)は、1991 年に英国の TWI(The Welding Institute)で開発された。摩擦攪拌接合はツールと呼ばれる棒状の工具を高速回転させることで発生する材料との摩擦熱を利用して接合する接合法である。

この手法は、固体状態で接合するため、接合部における強度低下がこれまでの溶融接合に比べて小さいのが特長で、場合によっては接合部のほうが母材より高強度化されるという画期的な手法である。さらに、エネルギー消費量は通常の溶融溶接法の数分の一とされ、ヒュームや有害光線が発生せず省エネかつ環境に優しい利点も注目される。開発と同時にアルミニウム合金を主体に世界各国で精力的に研究開発が進められ、すでに鉄道車両、船舶、自動車および土木構造物を中心として種々の産業分野で実用段階に入っている^[15, 16]。

本研究では最近、次世代材料として注目されている Zr 基金属ガラスの摩擦攪拌接合法において、ガラス転移温度以上、結晶化温度以下に制御しながら接合することで安定的に接合を行う方法を確立することを目的とする。また、金属ガラスの接合適用範囲を拡大するため、純 Al/金属ガラス及び純銅/金属ガラスの

異種材料の接合、さらに、基材を純 Al とし、その中に純 Fe 基金属ガラスや純 Fe 粒子を分散させた金属基複合材料の製作を試みた。

1.2 本論文の構成

本論文の構成を Fig.1.2 に示す。これに基づき各章の論旨と章間のつながりについて説明する。

本論文は 8 章から構成されている。第 1 章は序論であり、本論文の必要性に対する背景および研究目的について述べた。

第 2 章では、摩擦攪拌接合の原理、特徴についてまとめたうえで、金属ガラスの定義と特性及び金属ガラスの接合に関する既存の研究報告例を分析し、研究の現状把握および問題点の指摘を行い、金属ガラスの摩擦攪拌接合に関する系統的な研究の必要性を取り上げた。

第 3 章では、回転ツールの形状を改良することにより、 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス平板の摩擦攪拌接合に関して、接合温度をガラス転移温度以上、結晶化温度以下に制御しながら接合し、接合した試料の機械的特性及び接合部の結晶化挙動について詳細に調査した。また、Zr 基金属ガラスにより安定的な接合法を確立するため、Zr 量を増加させることで変形能が増加することを利用して、突き合わせ接合界面に被接合材よりも高濃度の Zr 基金属ガラスを挿入し、接合する手法を検討した。また、Zr 量を増加させることで変化するガラス転移温度が接合の可否に及ぼす影響について、接合した試料の微細構造及び機械的特性を調査することにより検討した。

第 4 章では、純 Al と Zr 基金属ガラスを用いて、摩擦攪拌接合における異種材料の接合の可能性を検討し、異材接合部の機械的特性及び形成組織について調査した。

第 5 章では、金属ガラスの適用範囲を広くするため、純銅と Zr 基金属ガラスにおいて摩擦攪拌接合の可能性を検討し、異材接合部の微細構造及び結晶化挙動について詳細に調査した。

第 6 章では、摩擦攪拌プロセス法を用い、基材を純 Al とし、接合界面に Fe

基金属ガラスや純 Fe 粒子を挿入し分散させることにより、金属基複合材料の製作の可能性を検討した。また、その機械的特性に及ぼす移動速度、パス数の影響を調査した。

第 7 章では、最後に本研究で得られた結果について総括した。

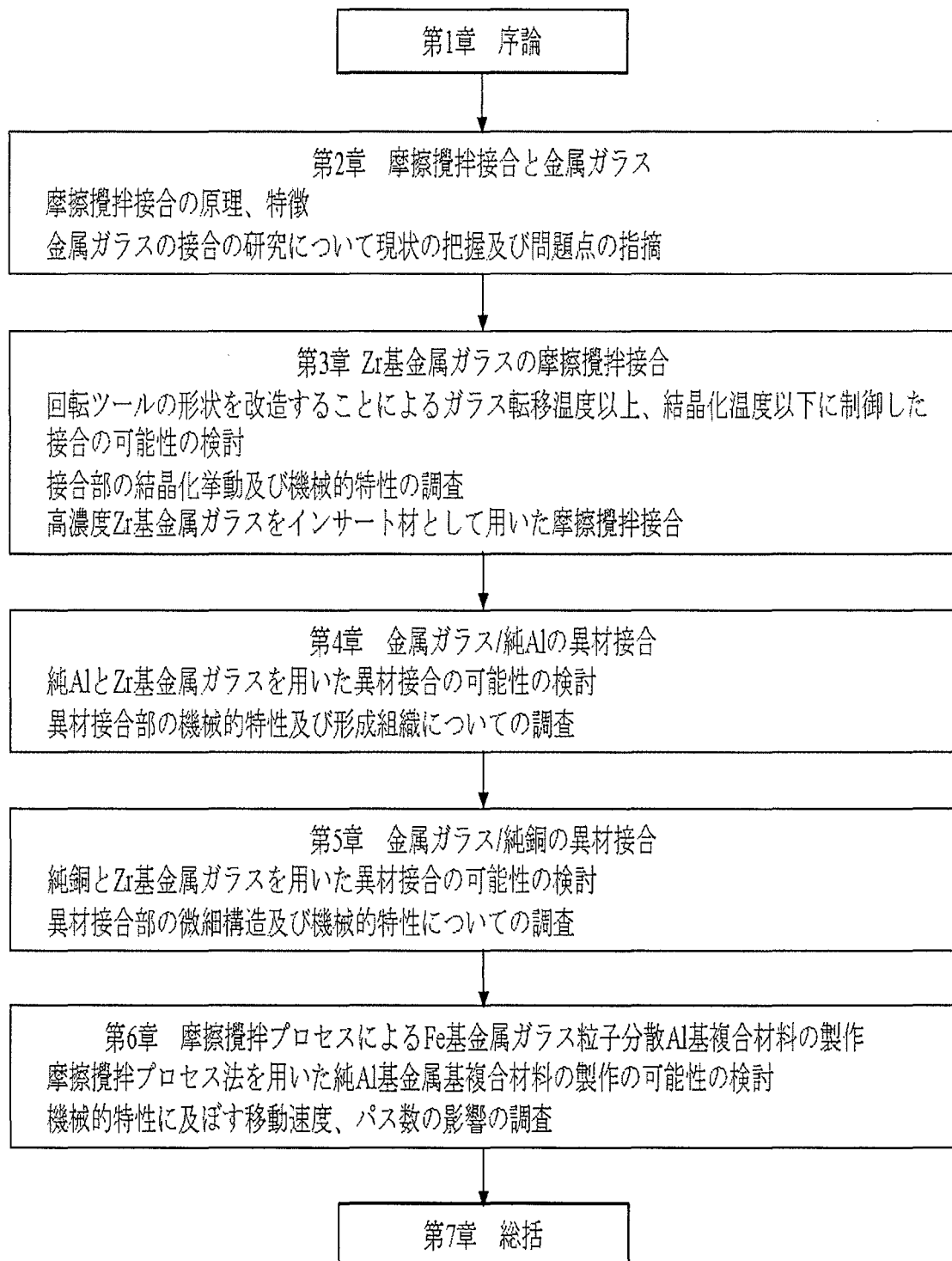


Fig. 1.2 Flow chart of this study.

〈第 1 章の参考文献〉

- [1] 金属ガラスの基礎と産業への応用、井上 明久、テクノシステム、(2009), p9.
- [2] 水野 正志: 電気製鋼学会論文集、**70** (1999) p.79
- [3] A. Inoue: Acta Mater, 48 (2000) 279.
- [4] W. L. Johnson: MRS Bulletin, 10 (1999) 42.
- [5] S. J. Pang, T. Zhang, K. Asami and A. Inoue: Corrosion Sci, 44 (2002) 1847.
- [6] W. H. Wang, C. Dong, C. H. Shek: Mater Sci Eng R, 44 (2004) 45.
- [7] T. A. Waniuk, R. Busch, A. Masuhr and W. L. Johnson: Acta Mater, 46 (1998) 5229.
- [8] C. H. Wong and C. H. Shek: Scripta Mater, 49 (2003) 393.
- [9] Y. Kawamura, T. Shoji and Y. Ohno: J Non-Cryst Solid. 317 (2003) 152.
- [10] Y. Kawamura and Y. Ohno: Scripta Mater, 45 (2001) 279.
- [11] Y. Kawamura and Y. Ohno: Scripta Mater, 45 (2001) 127.
- [12] J. H. Kim and Y. Kawamura: Mater Proce Tech, 207 (2008) 112.
- [13] Y. Kawamura: Mater Sci Eng, 357-377 (2004) 112.
- [14] Japan Nanonet Bulletin: 第 14 号、(2003).
- [15] R. S. Mishra and Z. Y. Ma: Mater Sci Eng R, 50 (2005) 1.
- [16] 摩擦攪拌接合－FSW のすべて－, 溶接学会編, 産業出版, (2006), p12.

第2章 摩擦攪拌接合と金属ガラス

2.1 緒言

摩擦攪拌接合を金属ガラスに対して適用するに当たり、既存の研究報告例を分析し、現状を把握する。金属ガラスを対象とした研究の報告例はわずか十数例と少ないが、これらの報告例をもとに、摩擦攪拌接合の適用性についての検討を行う。

2.2 摩擦攪拌接合の原理および特徴

摩擦攪拌接合法は Fig. 2-1(a)に示すように、ツール (Tool) と呼ばれるショルダ部とプローブ部から成る円柱状の工具を高速で回転させながら材料と接触させ、裏当板に拘束された材料中にプローブのみを押し込み、材料を軟化させると同時にツール表面に沿って塑性流動させる。この後、材料は固体状態を維持しながら、回転しながら前進するツールによって接合される。したがって、従来の溶接法とは異なり、左右非対称な接合法でもある。ツールの回転と接合が同方向である側を前進側 (Advancing side)、反対方向である側を後退側 (Retreating side) という^[1]。

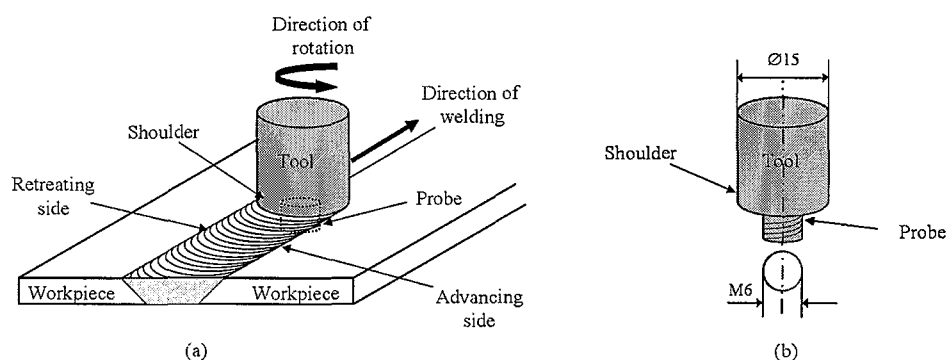


Fig.2.1 Schematic diagram of friction stir welding (a), and (b)

Typical geometry of the tool used in the FSW process.

本プロセスの特徴をまとめると以下ようになる。

- ① 固相接合である。したがって、接合部における結晶粒の粗大化が抑制され、強度低下が小さい。また、回転ツールによる攪拌効果のため、結晶粒を微細化することも可能で、母材より強度が向上する場合もある。
- ② 入熱が少ないため変形が小さい。
- ③ これまで熔融接合が困難であった 2000 系や 7000 系のアルミニウム合金、あるいは鋳造材や複合材料の接合も可能である。
- ④ 異種材料の接合に適している。
- ⑤ 開先加工や接合時の前処理が不要である。
- ⑥ 接合中にヒューム、スパッタ、紫外線などの発生がない。
- ⑦ 気孔、割れなどが発生しにくい。
- ⑧ アルミニウム合金の接合の場合には、シールド・ガスが不要である。
- ⑨ 通常の継手に対しては、フィラーが不要である。
- ⑩ 接合部から合金成分の蒸発がほとんどない。
- ⑪ 熟練技術が不要であり、自動化が容易である。

一方、以下のような問題点がある。

- ① 剛性のある拘束ジグが必要である。
- ② 開先精度の許容範囲が狭く、接合部の目違い、ギャップの制御が必要である。
- ③ すみ肉継手などの複雑な部材の接合が困難である。
- ④ 接合終端部に穴が残る。
- ⑤ 裏面にキッシングボンドといわれる接合不良が生成しやすい。
- ⑥ 回転ツール材料に比べて低融点金属に限られる。

しかし、これらの問題点は種々の特長と比べると重大ではなく、従来用いられてきた熔融溶接法の問題点を一挙に解決する可能性を秘めていたため、開発と同時にアルミニウム合金を主体に世界各国で精力的に研究開発が進められ、20 年足らずしか経過していない現時点において、すでに鉄道車両、船舶、自動車

および土木構造物を中心として種々の産業分野で実用段階に入っている^[2]。

このプロセスの重要な要素であるツールの形状は Fig. 2.1(b) に示すように通常はショルダとプローブは円柱状で、プローブの側面はネジが切られており、右ネジの場合には左回転、左ネジの場合に右回転で用いる。また、ショルダの底面は平面ではなく、通常はわずかに凹面状になっている。プローブの長さは裏当板と接触しないように板厚より 0.2mm 程短いのが普通であるが、直径に関しては、プローブ径は 3–10mm、ショルダ径は 10–15mm を用いることが多く、一般的に、材料の変形抵抗が高いほど、また板厚が大きいほど、発熱するツール表面積を大きくする必要があるため、ショルダとプローブの直径が大きくなる。

2.3 摩擦攪拌接合の接合支配因子

摩擦攪拌接合の主な接合支配因子は次に示す 3 項目である。

- プローブの挿入深さまたはツール荷重
- 接合ツールの回転速度
- 接合速度

一般的にプローブの挿入深さあるいはツール荷重は一定にするため、実質的には摩擦攪拌接合の接合条件はツールの回転速度と接合速度となる。またこの 2 つの接合条件は欠陥形成にも大きく関わる。適切な条件範囲より高回転・低接合速度側では入熱過剰のため、バリが多く発生し外観が悪化する。適切な条件範囲より低回転、高接合速度側では入熱不足のためトンネル状欠陥または溝欠陥が発生する。適切な条件範囲より高回転、高接合速度側では入熱量と直接関係がなく、塑性流動異常による欠陥が発生する。また、適切な条件範囲は被接合材の材質または厚さによっても変化する^[1,2]。

摩擦攪拌接合中に材料に投入される熱量 $Q(W)$ は式(1)に示す Frigaard の式で表される。

$$Q = \frac{4}{3} \pi^2 \mu P N R^3 \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 μ ：摩擦係数、 P ：攪拌部の圧力(N/m^2)、 N ：ツールの回転速度(s^{-1})、 R ：ショルダ径(m)である。この式では、ツールのショルダ部と接合金属の間のみで発熱すると仮定している。ここで、攪拌部圧力 P とはショルダ部を押圧する単位面積あたりの荷重である。式(1)より発熱量 Q は圧力 P 及び回転速度 N に比例し、ショルダ部の直径 R の 3 乗に比例することになる。式(1)は、回転ツールを移動させない場合のモデルである。回転ツールを移動させる場合には、接合速度 V をツールの回転速度 N で割った回転ピッチ(Revolution Pitch)が一つの指標となる。

$$\text{回転ピッチ} = V/N \dots\dots\dots(2)$$

式(2)の回転ピッチはツールが 1 回転する間に移動する距離であり、回転ピッチが大きいということは、1 回転の間に移動する距離が大きいことに相当するため、入熱が減少するといえる。また、回転ピッチの逆数である。ツールの回転速度を接合速度で割った値 N/V も入熱のパラメータとしてしばしば用いられる^[1]。

2.4 摩擦攪拌接合の研究の現状

2.4.1 軽金属及び鉄鋼材料の摩擦攪拌接合

これまで、摩擦攪拌接合を用いる軽金属の接合可能材料は、アルミニウム合金^[3]、マグネシウム合金^[4]、銅合金^[5]及びアルミニウム合金とマグネシウム合金の異種材料^[6]等が報告されている。特に、代表的な低融点材料であるアルミニウム合金については、塑性流動が起こりやすいため、適正接合条件範囲が広い。鉄鋼材料においては 1999 年に Thomas^[7]らが低炭素鋼の摩擦攪拌接合に成功したのが最初で、その後炭素鋼^[8-10]、ステンレス^[11, 12]などの研究が行われた。また、

Chung らが高炭素鋼(SK5)を A_1 変態点以下で温度制御しながら接合に成功し、攪拌部のマルテンサイト変態を抑制し、接合部の靱性が向上されたという報告がある^[13, 14]。さらには、CO₂ 削減などの課題に対応するための自動車の軽量化を目的として、780-1180MPa 級高長力鋼板を用いた摩擦攪拌接合により、欠陥がなく HAZ 軟化の小さい接合を目指した研究が行われている^[15]。

2.4.2 摩擦攪拌プロセス

摩擦攪拌プロセス(Friction Stir Processing)は、摩擦攪拌熱を用いて固体状態で表面改質することを基本とした方法であり、Mishra らは 5083 アルミニウム合金マトリクス中に SiO₂ 粒子を均一に分散させ、攪拌部の組織の微細化及び硬さを上昇させて金属基複合材料の作製に成功した報告がある^[16]。また、Hu らは Al+Al₂O₃15%の粉末を混合してピレットを作製して純アルミニウム合金中で分散させ、基材の靱性と強度が向上した報告があり^[17]、これ以外もアルミニウム合金にセラミックス粒子を分散させ複合材料の作製により機械的特性が向上された^[18-20]例や、マグネシウム合金中にフラーレン^[21, 22]や SiC^[23, 24]あるいはカーボンナノチューブ 粒子^[25]を均一に分散させ、材料表面のナノコンポジット化や機械的特性が向上した例などが報告されている。また、鉄鋼材料においては、ツールの耐久性などの問題から報告は少ないものの、鑄鉄や高炭素鋼などの炭素含有量の高い材料では、動的再結晶により、得られるオーステナイト粒が微細になるとともに局所的な急加熱と急冷却により、極めて微細なマルテンサイト組織を形成し従来の方法と比較して大きな強度が得られるという報告がある^[26]。

2.5 金属ガラス

Fig.2.2(a)に示されるように金属結晶は原子が周期的で配列した結晶構造を持っている。しかし、Fig.2.2(b)に示すように金属合金を融解した後、 10^5 K/s 以上で高速で急冷すると、凝固したときに原子が規則的な配列をしていない無秩序な配列が形成される。このような状態を非晶質という。

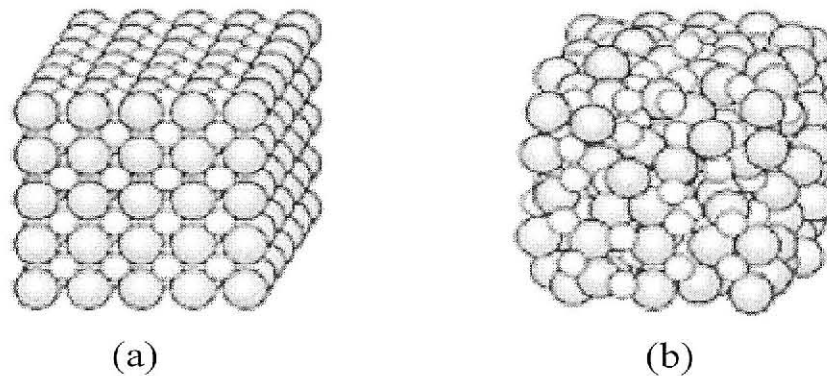


Fig. 2.2 (a) Crystal structure and (b) Amorphous structure.

1960年代にカリフォルニア工科大学の Duwez らが Au-Si や Au-Ge 合金を液体から急冷することにより、結晶構造を持たない非晶質金属が形成されることを発見したことがアモルファス合金の始まりである^[27]。その後、非晶質合金について多くの研究が進行している。その結果、新たな組成の非晶質合金が発見され、また、結晶質合金とは異なる非晶質の無秩序な原子構造についての究明がなされ、既存の結晶合金で得られなかった優れた高強度、高硬度、耐摩耗性及び耐食性化特性が得られた^[28]。しかし、非晶質の製造工程で非晶質相を得るためには大きな臨界冷却速度($10^5 \sim 10^6$)が要求される。そのため非晶質合金の形状及び利用に限界があり、大きな注目を受けなかった。しかし、これらの製造上の限界を克服するため、低い臨界冷却速度を持っているバルク非晶質合金を用い、水冷法によってそれぞれ 3mm と 0.3mm の直径の $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ と $\text{Pd}_{76}\text{Cu}_6\text{Si}_{18}$ ^[29]合金でアモルファス相を形成することができるようになった。

1990 年に至るまで、Pd、Pt - metalloid 系以外の他のバルク非晶質合金系では、非晶質の形成のために必要とする臨界冷却速度が 10^5K/s 以上であったため、バルク非晶質の形成が容易ではなかった。しかし、1990 年前後、多成分合金系により $1 \sim 100 \text{K/s}$ 程度の遅い臨界冷却速度を持っているバルク金属ガラスが開発された。これらの新しい金属ガラスは Inoue によって報告された Mg 基、Ln

(Lanthanide metal) 基、Zr 基、Fe 基、Pd - Cu 基、Pd - Fe 基、Ti 基、Ni 基などがある^[30]。また、カリフォルニア工科大学の Johnson によって Zr - Ti - Ni - Cu - Be、Zr - Ti - Ni - Cu とその類似系の金属ガラスが発見されており^[31, 32]、臨界冷却速度が 2K/s より小さい Zr-Ti-Ni-Cu-Be 系の直径 30mm の金属ガラスシリンダを形成できることが確認された。以来、バルク金属ガラスの研究は、さらに活発に進められ、他の様々な合金系でのバルク金属ガラスの可能性が見出されてきた。これらの金属ガラスの形成において、臨界冷却速度(R_c)、最大試料厚さ(T_{max})及び換算ガラス化温度 T_g/T_m (T_g はガラス転移温度、 T_m は融点)の関係を Fig.2.3(a)に、 $\Delta T(T_x - T_g)$ の関係を Fig.2.3(b)に示す。(a)に示すようにこれらの金属ガラスは最大 7 桁も遅い R_c 、4 桁も大きい T_{max} 、0.7 を上回る高い換算ガラス化温度を有している。極めて大きな T_{max} を有し、ミリメートルオーダーの試料厚さを有するバルク試料が作製可能である。(b)に示すように、 ΔT_x が大きいほど、 R_c は小さく、 T_{max} は大きくなっている。つまり ΔT_x が大きな合金であるほど、よりガラス形成能が高い傾向がみられる。

Fig. 2.4 は様々な組成の金属ガラスについてヤング率(E)と引張強度(MPa)及びビッカース硬度(Hv)間の関係を示している。金属ガラスは組成によって 47-102GPa のヤング率と 840-2100MPa の高い破断強度を示している。金属ガラスではヤング率が増加することによって引張強度と硬さが増加する傾向を示している。既存の結晶合金に比べて高い引張強度と硬さが見られ、低いヤング率を示しており、金属ガラスは結晶合金と異なり、結晶粒が存在せず全体が均一な特性を持っているため、優れた耐食性特性を持っている。また、金属ガラスは過冷却液体領域で粘性変形により微細成形が可能となるため、超小型 MEMS 部品を成形するなど、多くの研究が進行中である。

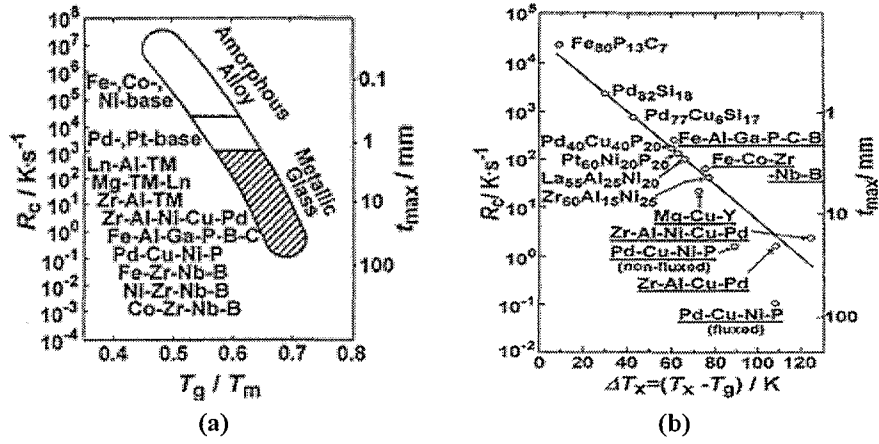


Fig.2.3 (a) Relationship between the critical cooling rate for glass formation (R_c), maximum sample thickness for glass formation (t_{max}) and reduced glass transition temperature (T_g/T_m) for bulk amorphous alloys. The data of the ordinary amorphous alloys, which require high cooling rates for glass formation, are also shown for comparison and (b) Relationship between R_c , t_{max} and the temperature interval of the supercooled liquid region between T_g and T_x , ($\Delta T_x = T_x - T_g$) for bulk amorphous alloys^[30].

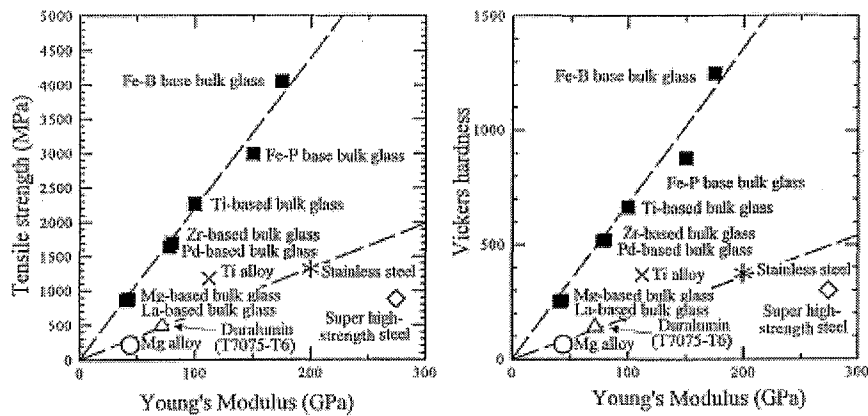


Fig.2.4 Relationship between tensile strength (MPa) or Vickers hardness (Hv) and E for various bulk amorphous alloys^[30].

2.6 金属ガラスの接合

一般的に溶接では材料に熱を与えてこれを再溶融し、接合する。この場合、再凝固時に冷却速度が臨界冷却速度より大きければ接合部ではアモルファス状態を維持したまま接合ができる。しかし、金属ガラスの場合、溶融を伴わずに再加熱後に冷却される熱影響部では、液体状態から急冷される溶融部と比較して、原子の再配列によって起こるいわゆる構造緩和も生じ得るため、溶融部及び熱影響部では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^[33]。

固体接合においては、金属ガラスはガラス転移温度と結晶化温度の間に過冷却液体領域 (supercooled liquid region) が存在する。この領域では粘性流動が起こり、小さな荷重で微細成形が可能であり、最近、この金属ガラスの微細成形について多くの研究が進行している^[34, 35]。金属ガラスの固相接合の場合は、結晶化温度以上では結晶化の問題があるため、結晶化温度以下、ガラス転移温度以上の粘性変形が起こる過冷却液体領域で温度制御する必要がある。一方、溶融溶接の場合には、急速加熱、急速冷却により溶接時間が短くなるような溶接条件を選択する必要がある。

2.7 金属ガラスに適用された溶接及び接合プロセス

2.7.1 同種金属ガラスの溶接及び接合

これまで Pd 基 2 種類、Zr 基 3 種類、Cu 基 1 種類、Ni 基 1 種類の金属ガラスの溶接及び接合性が摩擦圧接、摩擦攪拌接合、電子ビーム及びレーザー溶接を用いて検討されてきた^[36]。

摩擦圧接を用いることで Pd 基 2 種類と Zr 基 2 種類はいずれも接合が可能であった^[37, 38]。摩擦圧接装置を用いると、Zr 基金属ガラスは界面に可視的な欠陥、穴、及び割れ目が形成されず摩擦圧接することができ、摩擦圧接中の界面の温度測定と接合後の XRD より、摩擦時間が長く摩擦圧力が高いほど結晶化が起きること、摩擦時間は摩擦圧力に比べて突出部形成に大きい影響を与え、結晶化させずに金属ガラスを摩擦圧接するためには最小限の突出部が接合界面で起き

なければならないことが報告されている^[38]。

電子ビーム溶接では、Zr 基 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$, $\text{Zr}_{41}\text{Be}_{23}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{10}$ について検討された。 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ では溶接部で結晶化部分が発生したのに対し、 $\text{Zr}_{41}\text{Be}_{23}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{10}$ では非晶質状態で溶接が可能であり、両金属ガラスのこの熱安定性の差が溶接時の結晶化に影響していることが報告されている^[39]。

レーザ溶接では厚さ 1mm の $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{48}\text{Al}_7$ 金属ガラスに対してレーザ出力 1.3kW、ビーム径 0.3mm、Ar ガスシールドングガスの条件下で、溶接速度 2, 4 及び 8m/min の 3 条件で溶接が行われている。ミクロ組織及び XRD の結果により、溶接速度が 2m/min では溶接部全体が結晶化、4m/min では溶融部は非晶質であるが HAZ が結晶化、8m/min では溶接部全体が非晶質状態であり、すなわち溶接速度の増加とともに冷却速度も大きくなり、8m/min では結晶化臨界冷却速度を上回る条件が溶融部及び HAZ の両方に得られたことが報告されている^[40]。

また、新しい固相接合法である摩擦攪拌接合(Friction stir welding)の原理を用いて材料の表面改質を行う摩擦攪拌プロセス(Friction Stir Processing)を $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスに適用された例も報告されている。摩擦部のマイクロ構造は 10-45nm 幅のアモルファス帯状構造と 5-20nm のナノスケール結晶質粒子は帯状ナノスケール構造に沿って観察された。得られたナノスケール非晶質帯状構造は、ナノスケールせん断帯であると結論付けられた。ナノスケール非晶質帯状構造は、摩擦攪拌プロセスを利用した連続的な激しい塑性変形によって生成し、もし数回の摩擦攪拌プロセスによって広範囲にかけてナノスケール金属ガラスを作製すれば、金属ガラス変形挙動におけるナノスケールせん断帯の影響について調べることができると報告されている^[41]。

2.7.2 異種金属ガラスの接合

摩擦圧接により $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}/\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}\text{Ni}_{10}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5/\text{Zr}_{41}\text{Be}_{23}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{10}$ 金属ガラスにおいて、それぞれを接合する場合について報告されている^[42]。接合においても界面では結晶化せず、欠陥も観察されなかった。摩擦圧接した試料の引張強度は母材と同じである。これに対して $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}/\text{Zr}_{41}\text{Be}_{23}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{10}$

接合及びPd₄₀Cu₃₀P₂₀Ni₁₀/Zr₄₁Be₂₃Ti₁₄Cu₁₂Ni₁₀接合における摩擦圧接は失敗した。これは界面でガラス転移温度が低い金属ガラスだけが変形したためであり、異なる金属ガラスの摩擦圧接を成功するためには、両方の金属ガラスが変形し突出部を形成できるよう、ガラス転移温度差を約 50K 以下に制御しなければならないことが報告されている。

2.7.3 結晶金属と金属ガラスの溶接及び接合

これまで電子ビーム及び摩擦圧接法を用いた接合可能性が検討されている。摩擦圧接を用いた例では、Zr₄₁Be₂₃Ti₁₄Cu₁₂Ni₁₀ 金属ガラスと Ti 合金(Ti-6Al-4V) 及び Al 合金(A2017, A5083, A7075)が検討され、Al 合金の A2017 及び A5083 と金属ガラスとの接合継手が得られた。しかし、Ti-6Al-4V 及び A7075 では金属ガラスのみが変形し、これらの結晶合金はいずれも塑性変形しなかったために接合ができなかった^[39, 43]。

電子ビーム溶接では、厚さ 3mm の Zr₄₁Be₂₃Ti₁₄Cu₁₂Ni₁₀ 金属ガラスと純 Ti 及び純 Zr の異材継手溶接が行われ、純 Ti 及び純 Zr の異材溶接部の界面において溶融するとともに大きな冷却速度により金属化合物が形成しない、非晶質状態での溶接が可能であり、曲げ試験では Ti と Zr 母材が変形し、溶接部の良好な継手を得られたと報告されている^[44]。

2.8 摩擦攪拌接合の金属ガラスへの応用の期待効果

摩擦攪拌接合は固相状態で行われる接合であり、他の溶接法では見られない多くの特徴を持っており、通常の溶接法より比較的低い温度で接合が可能である。金属ガラスの接合はガラス転移温度以上結晶化温度以下での温度制御が重要である。通常の溶接法では急加熱、急冷却により接合時間が短くなるような接合を行う。冷却速度が遅い場合は接合部の結晶化が生じる。摩擦攪拌接合法は比較的低い温度で接合が可能であり、ガラス転移温度と結晶化温度間に温度制御して過冷却液体領域で接合が可能だと考えられる。したがって、通常の溶接法より接合部の結晶化進行を抑制し、安全性・信頼性を向上できると考えら

れる。

2.9 金属ガラスの摩擦攪拌接合の特殊装置および接合ツール

金属ガラスは、常温で塑性流動が不可能である。したがって、試料の粘性変形が起こる過冷却液体領域まで接合温度を上昇し接合しなければならない。金属ガラスは過冷却液体領域で超塑性を起こし、軟らかくなるため、一般的に使用するツールにかかる荷重を一定にする荷重制御方式と比べて、ツールの挿入位置、挿入深さを一定にする位置制御方式が適合していると考えられる。金属ガラスは常温では硬度が高く、塑性変形を起こすことが難しい材料である。したがって、接合ツールは常温では強度が高い材料が求められる。さらにツールの磨耗も懸念されるため、耐磨耗性も特性として求められる。

2.10 結言

本章では、摩擦攪拌接合の原理、特徴について述べた。金属ガラスの接合に関する研究報告例を分析し、現状の把握を行った。

〈第2章の参考文献〉

- [1] 摩擦攪拌接合－FSW のすべて－, 溶接学会編, 産業出版, (2006), p12, 21.
- [2] 崔 靈、2006 年度大阪大学博士論文
- [3] H. Fujii, L. Cui, M. Maeda and K. Nogi: Mater Sci Eng A, 419 (2006) 25.
- [4] S. H. C. Park, Y. Sato and H. Kokawa: Scripta Mater, 49 (2003) 161.
- [5] H. S. Park, T. Kimura, T. Murakami, Y. Nagano, K. Nakata and M. Ushio: Mater Sci Eng A, 371 (2004) 160.
- [6] Y. Sato, S. H. Park, M. Michiuchi and H. Kokawa: Scripta Mater, 50 (2004) 1233.
- [7] W. M. Thomas, P. L. Threadgill, and E. D. Nicholas: Sci. Tech. Weld. Join 4 (1999) 365.
- [8] R. Ueji, H. Fujii, L. Cui, A. Nishiok, K. Kunishige, and K. Nogi: Mater Sci Eng A, 423 (2006) 324.
- [9] H. Fujii, L. Cui, N. Tsuji, M. Maeda, K. Nakata and K. Nogi: Mater Sci Eng A, 429 (2006) 50.
- [10] L. Cui, H. Fujii, N. Tsuji and K. Nogi: Scripta Mater, 56 (2007) 637.
- [11] S. H. C. Park a, Y. Sato, H. Kokawa, K. Okamoto, S. Hirano, M. Inagaki : Scripta Mater, 49 (2003) 1175.
- [12] S. H. C. Park a, Y. Sato, H. Kokawa, K. Okamoto, S. Hirano, M. Inagaki: Scripta Mater, 51 (2004) 101.
- [13] Y. D. Chung, H. Fujii, R. Ueji and K. Nogi: Sci. Tech. Weld. Join, 14 (2009) 233.
- [14] Y.D. Chung, H. Fujii, R. Ueji and N. Tsuji: Scripta Mater, 63 (2010) 223.
- [15] 松下 宗生、木谷 靖、池田 倫正、小野 守章、藤井 英俊、鄭 永東: 溶接学会論文集、27 (2009) 360.
- [16] R. S. Mishra, Z. Y. Ma, I. Charit: Mater. Sci. Eng A 341 (2003) 307.
- [17] G. J. Fernandez, L. E. Murr: Mater. Chhra 52 (2004) 65.
- [18] W. Wang, Q. Y. Shi, P. Liu, H. K. Li, T. Li: J. Mater. Proc. Tech 209 (2009) 2099.
- [19] C. M. Hu, C.M Lai, X. H. Du, N. J. Ho, J. C. Huang: Scripta. Mater 59 (2008) 1163.
- [20] A. S. Zarghani, S. F. Kashani, A. Z. Hanzaki: Mater. Sci. Eng A 500 (2009) 84.
- [21] Y. Morisada, H. Fujii: J. Japan. Inst. Light. Met 57 11 (2007) 524.
- [22] Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka, M. Fukusumi: Scripta. Mater 55 (2006) 1067.

- [23] Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka, M. Fukusumi: Mater. Sci. Eng A 433 (2006) 50.
- [24] Y. Morisada, H. Fujii: J. Japan. Weld. Soci 76 (2007) 176.
- [25] Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka, M. Fukusumi: Mater. Sci. Eng A 419 (2006) 344.
- [26] H. Fujii, Y. Yamaguchi, S. Kiguchi and K. Nogi: Mater. Trans 49 (2008) 2837.
- [27] W. Klement, R. H. Willens, and P. Duewez.: Nature, 187 (1960) 869.
- [28] H. S. Chen, Rep. Prog: Phys, 43(1980)353.
- [29] H. S. Chen, J: Appl. Phys, 49(1978)3289.
- [30] A. Inoue: Acta Mater, 48 (2000) 279.
- [31] A. Peker, W. L. Johnson: Appl Phys Lett, 63 (1993) 2342.
- [32] Y. J. Kim, R. Busch, W. L. Johnson, A. J. Rulison, W. K. Rhim: Appl Phys Lett, 65 (1994) 2136.
- [33] 中田 一博: 溶接学会誌、78 (2009) 10.
- [34] Y. Saotome, T. Hatori, T. Zhang, A. Inoue: Mater Sci Eng A, 304-306 (2001) 716.
- [35] D. H. Bae, H. K. Lim, S. H. Kim, D. H. Kim, W. T. Kim: Acta Mater, 50 (2002) 1749.
- [36] 金属ガラスの基礎と産業への応用、井上 明久、テクノシステム、(2009), p 414.
- [37] Y. Kawamura and Y. Ohno: Scripta Mater, 45 (2001) 279.
- [38] H. S. Shin, Y. J. Jeong, H. Y. Choi, H. Kato and A. Inoue: Alloys and Com, 434-435 (2007) 102.
- [39] Y. Kawamura: Mater Sci Eng, 375-377 (2004) 112.
- [40] B. Li, Z. Y. Li, J. G. Xiong, L. Xing, D. Wang, Y. LI: Alloys and Com, 413 (2006) 118.
- [41] J. Kobata, Y. Takigawa, S. W. Chung, H. Tsuda, H. Kimura, K. Higashi: Mater Lett, 61 (2007) 3771.
- [42] T. Shoji, Y. Kawamura, Y. Ohno: Mater Sci Eng A, 375-377 (2004) 394.
- [43] Y. Kawamura, T. Shoji, Y. Ohno: Non-Crystalline, 317 (2003) 152.
- [44] J. Kim, Y. Kaamura: Scripta Mater, 56 (2007) 709.

第3章 Zr 基金属ガラスの摩擦攪拌接合

3.1 緒言

金属ガラスは優れた機能性と機械的特性ゆえに新しい構造材として活発な研究が行われている^[1,2]。金属ガラスを作製するためには大きな冷却速度(1-100 K/s)が要求されるため大きさが制限され、構造材料として使用するためには、溶接、接合といった加工技術が必要である。これまでも、摩擦圧接^[3-5]、レーザ溶接^[6,7]、電子ビーム溶接^[8]などのプロセスでの成功例が報告されている。しかし、熔融プロセスを用いる場合には、熔融部の結晶化を防止するために高密度熱原による大きな冷却速度が必要不可欠である。これに対して、摩擦攪拌接合は非熔融(固体)で接合するため^[9]、温度制御が可能である。そこで本研究では、摩擦攪拌接合を接合法として採用し、Zr 基金属ガラスをガラス転移温度(T_g)以上結晶化温度(T_x)以下で接合することを検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 金属ガラスの作製

本実験で用いた $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス合金は、高純度 Zr(99.9%)、Cu(99.9%)、Al(99.9%)、Ni(99.9%)インゴットからアーク溶解炉による均質化を行った後、アルゴン雰囲気中で銅金型に鑄造し^[10]、75×27×1 mm、75×27×2 mm の平板を作製した。

3.2.2 接合法

本実験では、厚さ 1mm または 2mm の $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ (at%)金属ガラス平板を用い、スターインプレート及び突き合わせ接合を行った。接合ツールはショルダ径 25mm、プローブ径 5mm、プローブ長さ 1mm または 2mm、へこみ角度 3°で材質は工具鋼(SKD61)とした。また、ツールの材質による接合の特性を調査す

るため、ショルダ径 20mm、プローブ径 6mm、プローブ長さ 1.8mm、へこみ角度 3°で材質を超硬合金(WC)としたツールも用いた。接合速度は 100-150mm/min、傾斜角度は 0°で一定とし、ツールの回転速度は 60-390rpm の間で変化させることで接合温度を制御し、接合を行った。

本実験では位置制御で接合を行った。本プロセスは材料の塑性流動が不可欠であり、金属ガラスに塑性変形を生じさせるためにガラス転移温度と結晶化温度の間の過冷却液体領域で温度を維持する必要がある。この過冷却液体領域では小さい荷重で微細成形が可能であり、大きな荷重を加えると欠陥が生じてしまう。そこで、荷重制御ではなく、ツール挿入位置、深さなどの制御が可能な位置制御が適当であると考えた。

3.2.3 微細構造及び機械的特性の評価方法

接合後、接合部の熱特性は アルゴン雰囲気 で 20K/min の昇温速度で示差走査熱量測定(DSC, Bruker, DSC, 3300SA)を用いて分析した。接合部の結晶化挙動を調査するため、接合方向に垂直な断面を X 線回折装置(XRD, Bruker, AXS D8 DISCOVER)Co-K α を用いて解析した。微細構造分析は透過電子顕微鏡(TEM)を用いて分析した。TEM 観察をするため、(HClO₄:C₂H₅O₄=1:9)溶液で常温で電解研磨機を用いて準備した。TEM の観察は HITACHI H800T を用いて加速電圧 200KV で操作した。機械的特性は引張試験及び硬さ試験を用いて評価した。継手全体の引張試験は、試験片を長さ 54mm、幅 5mm 板状に加工した後、インストロン(Instron)製万能試験機を用いて、引張速度 0.1mm/min で行った。また、接合方向に垂直な断面をマイクロビッカース硬度計(Akashi, AAA-501)を用いて硬さ分布の測定を行った。測定荷重は 980.7mN とした。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 ツールの形状

一般的に摩擦攪拌接合の場合は、ショルダ径 12mm のツールを使用する。Fig. 3.1 は $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス平板を回転速度 200rpm、接合速度 200mm/min でスターインプレート接合した試料の表面外観写真を示している。Fig. 3.1 に示すようにショルダ径 12mm のツールを用いて接合する場合には、表面に多くのバリが発生した。したがって、表面に発生するバリを抑制するため本実験では通常より大きい 25mm のショルダを使用した^[11, 12]。

Fig. 3.2 は $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス平板を回転速度 150rpm、接合速度 100mm/min でスターインプレート接合した試料の表面外観に及ぼすへこみ角度の影響を示している。Fig.3.2(a)に示すようにへこみ角度が 10° の場合にはショルダから発生する熱がショルダのエッジ部分に集中することによって表面に穴が形成した。金属ガラスは低温では硬く流動性がほとんどないが、ガラス転移温度と結晶化温度間の過冷却液体領域まで加熱されると、急速に剛性と粘性が低下し流動性が増加する。よってこの場合は、ショルダエッジ部分に熱が集中し過冷却液体領域へ温度が上昇し、部分的に軟化するため穴が空いたと考えられる。一方、Fig.3.2(c)に示すようにへこみ角度が 0° の場合は、多くのバリが発生した。これは、ショルダが平面であり接合中に材料の流動空間がないため、表面にバリとして排出されやすいためと考えられる。Fig. 3.2(b)に示すように、へこみ角度が 3° の場合は比較的良好な表面が得られた。この理由はショルダのエッジの部分のみではなくショルダの全体に熱が伝達し、熱分布が均一となったためと考えられる。

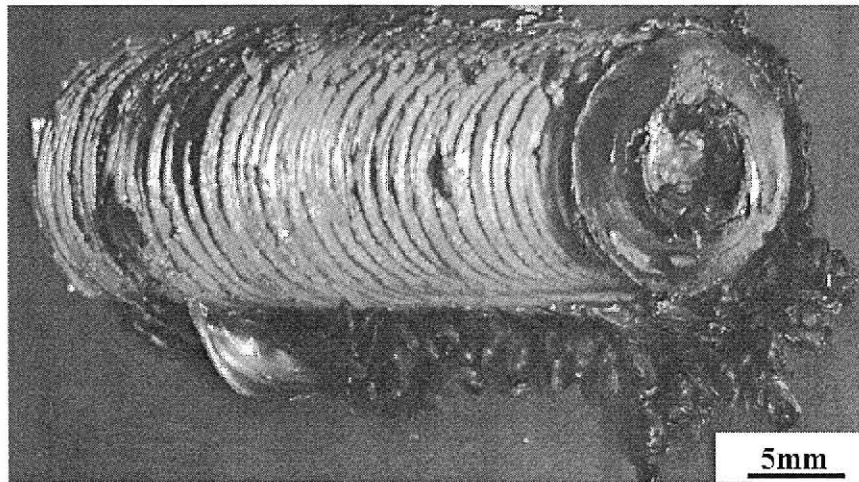


Fig. 3.1 Appearance of friction stir welded specimen at 200rpm and 200mm/min.

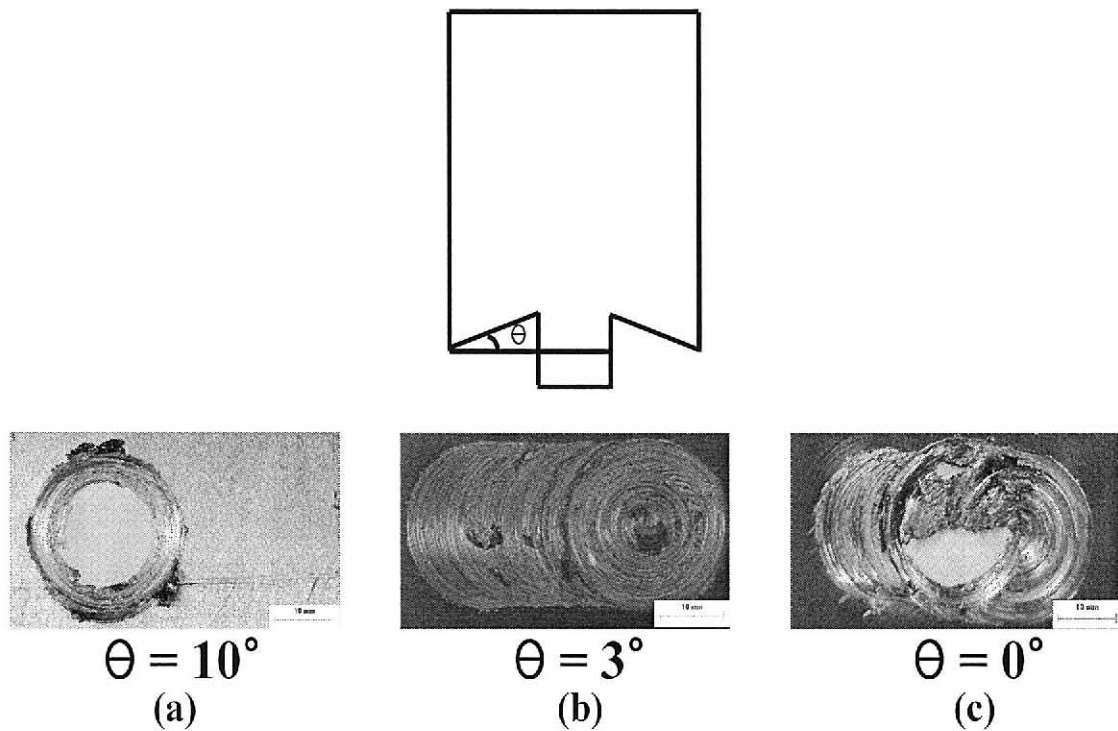


Fig. 3.2 Appearance of friction stir welded specimen at 150rpm and 100mm/min with various recessed angles of the shoulder surface: (a) 10° , (b) 3° , (c) 0° .

3.3.2 スターインプレート接合

3.3.2.1 接合条件の依存性

Fig. 3.3 は厚さ 1mm の $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金を 1 枚板で実験を行うスターインプレート接合した試料の表面外観写真を示している。Fig. 3.3(a) に示すように、回転速度 60rpm の場合には表面に欠陥が観察された。これはガラス転移温度以下で接合が行われたため、塑性流動が起こらず表面に欠陥が形成したと考えられる。しかし、Fig. 3.3(b)と(c)に示すように回転速度が 80rpm、150rpm の場合には、ビード周辺のバリは比較的少なく、欠陥も見られず良好な表面を得られた。回転速度の上昇に伴い入熱量が増加するが、この条件範囲においては接合中の温度はガラス転移温度以上結晶化温度以下の過冷却液体領域で接合が行われたと考えられる。一方、Fig. 3.3(d)に示すように回転速度が 170rpm の場合は、入熱が大きいため表面にクラックが形成した。この表面に発生したクラックは入熱不足による表面欠陥とは異なり、結晶化温度を超えたことにより金属ガラスが硬化したため、クラックが形成したと考えられる。以上の結果から回転速度が 170rpm 以上では結晶化温度以上、60rpm 以下ではガラス転移温度以下で接合が行われたと考えるのが妥当である。

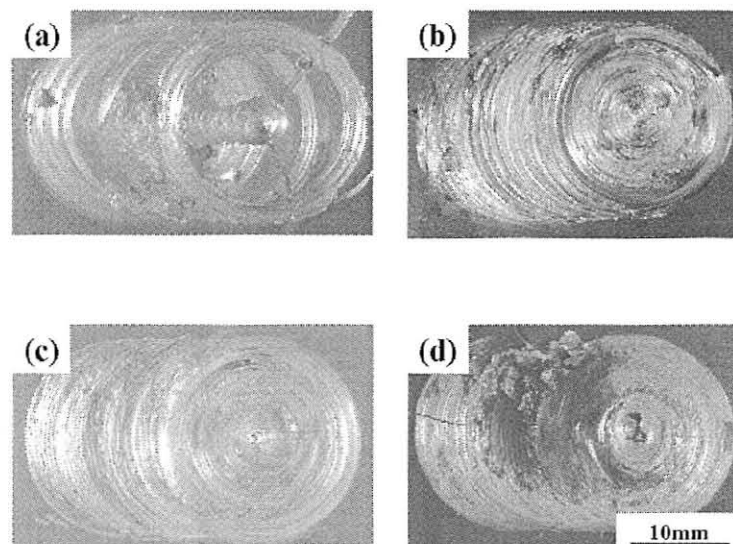


Fig. 3.3 Appearance of the stir-in-plate welded specimens: (a) 60rpm, 100mm/min, (b) 80rpm, 100mm/min, (c) 150rpm, 100mm/min, (d) 170rpm, 100mm/min.

3.3.2.2 微細構造及び機械的特性

Fig. 3.4 はスターインプレート接合した試料の攪拌部の XRD 結果を示している。Fig. 3.4 に示すように回転速度が 80rpm、150rpm の場合には、攪拌部の XRD のパターンは典型的なブロードパターンを示しており、攪拌部は結晶化されずアモルファス状態を維持していることが分かる。金属ガラスは過冷却液体領域でも約 8 分間焼きなましすることで結晶化が生じる^[13, 14]。しかし、接合時間が短いため、このような影響が無視できるとすると接合中に温度は結晶化温度以下で維持されたと考えられる。一方、回転速度が 170rpm の場合には結晶化に起因する結晶化ピークが観察された。150 回転速度上昇に伴い入熱量が増加し、スターインプレート接合中に温度が結晶化温度を越えたといえる。

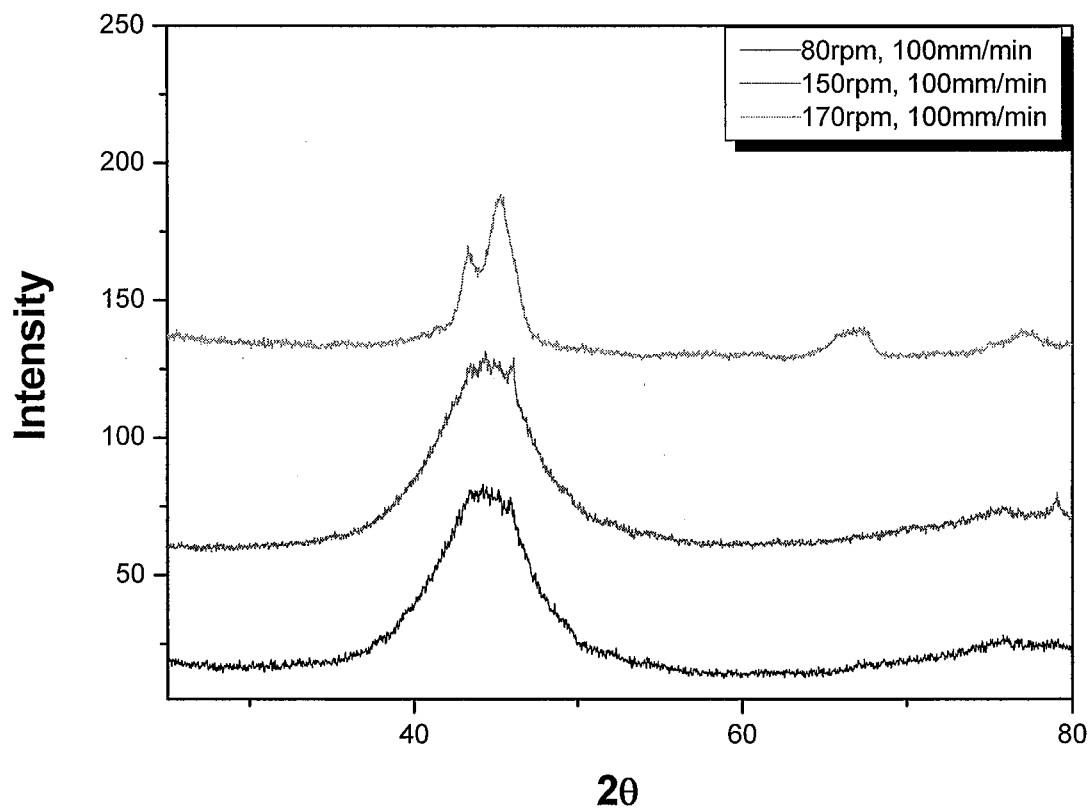


Fig. 3.4 X-ray diffraction patterns of the stir zone.

Fig. 3.5 はスターインプレート接合した試料をアルゴン雰囲気中で 20K/min の昇温速度で測定した母材と攪拌部の DSC 結果を示している。母材の DSC を測定した結果、ガラス転移温度 680K、結晶化温度 750K、過冷却液体領域($\Delta T = T_x - T_g$)は 70K であった。Fig. 3.5 に示すように回転速度が 80rpm、150rpm の攪拌部と母材の発熱ピークが一致し、発熱ピークの面積の減少は観察されなかった。そこで、この結果からも接合した試料の攪拌部は結晶化されずアモルファス状態を維持していることが分かる。

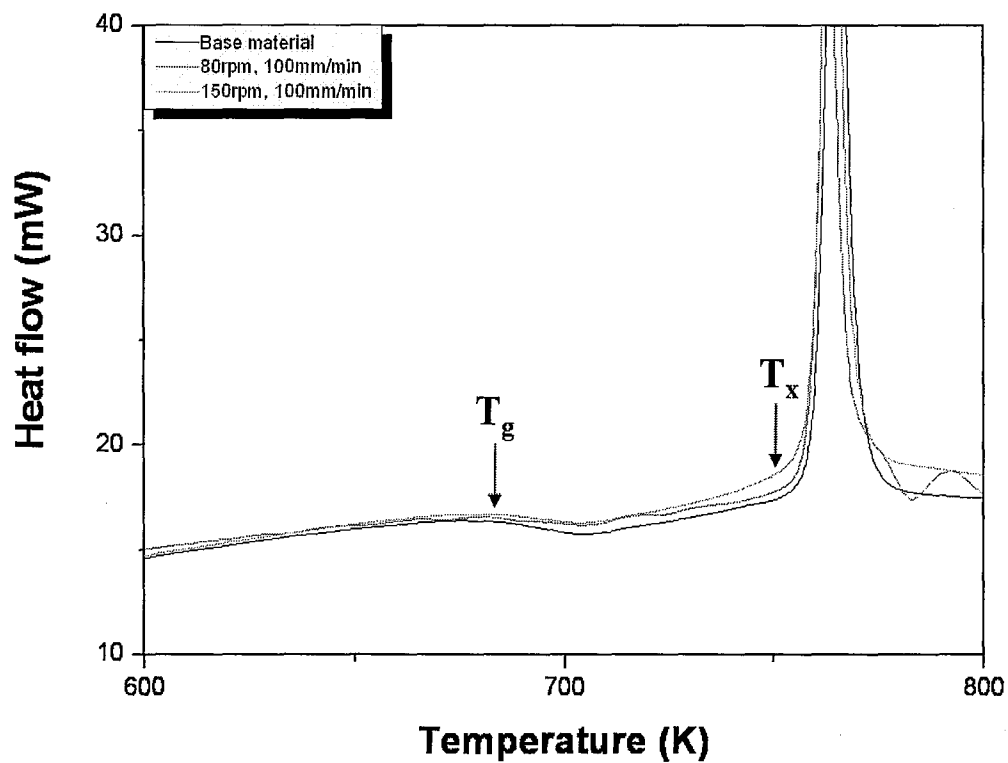


Fig. 3.5 DSC result (heating rate=20K/min) of the base material and stir zone.

Fig. 3.6 はスターインプレート接合した試料の接合方向に垂直な断面の硬さ分布を示す。80rpm、150rpm の攪拌部硬さは母材の 520Hv と比較して、変化は見られず、Fig. 3.4, 3.5 における結果と一致する。しかし、回転速度が 170rpm の XRD 結果では結晶化ピークが観察されたにもかかわらず硬さに大きな変化は見られなかった。金属ガラスは結晶化が進行すればナノオードの金属間化合物が形成するため、この金属間化合物により硬度が増加する。しかし、170rpm の条件では結晶化の度合いが少なかったため、硬さの増加が測定されなかったと考えられる。また、金属ガラスは過冷却液体領域でも長い時間を焼きなましすることで原子の再配列によって起こるいわゆる構造緩和によって結晶化が生じる。この理由で脆化が起こるが、しかし、本実験で使用した $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金は結晶化が起こる前に 8 分程度のインキュベーション時間が存在する^[13, 14]。本実験は接合時間が 12 秒と短いため、試料の脆化は生じなかった。

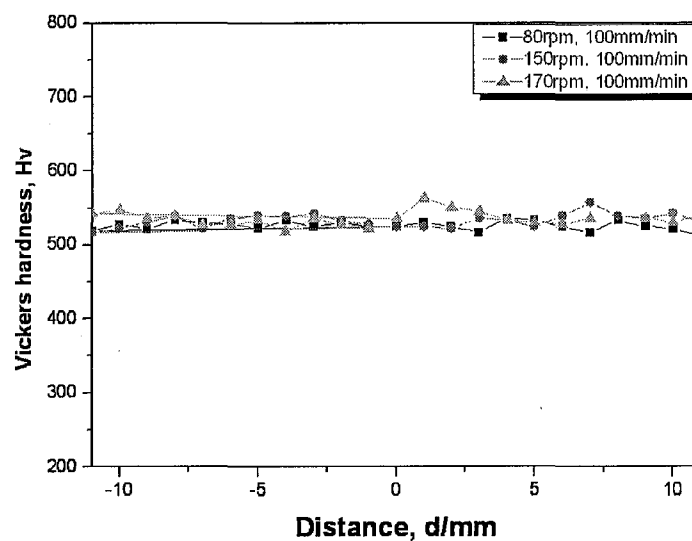


Fig. 3.6 Hardness distribution of a cross section perpendicular to the welding direction.

Fig. 3.7 は回転速度が 150rpm でスターインプレート接合した試料の TEM 明視野像とそれに対応する SAD パターンを示す。Fig. 3.7 に示すように母材と攪拌部の明視野像ではナノ結晶は観察されなかった。SAD パターンでもガラス状態を示すハローパターンを示している。この TEM 観察の結果からも攪拌部は母材と同様に均質なアモルファス状態を維持していることが分かる。

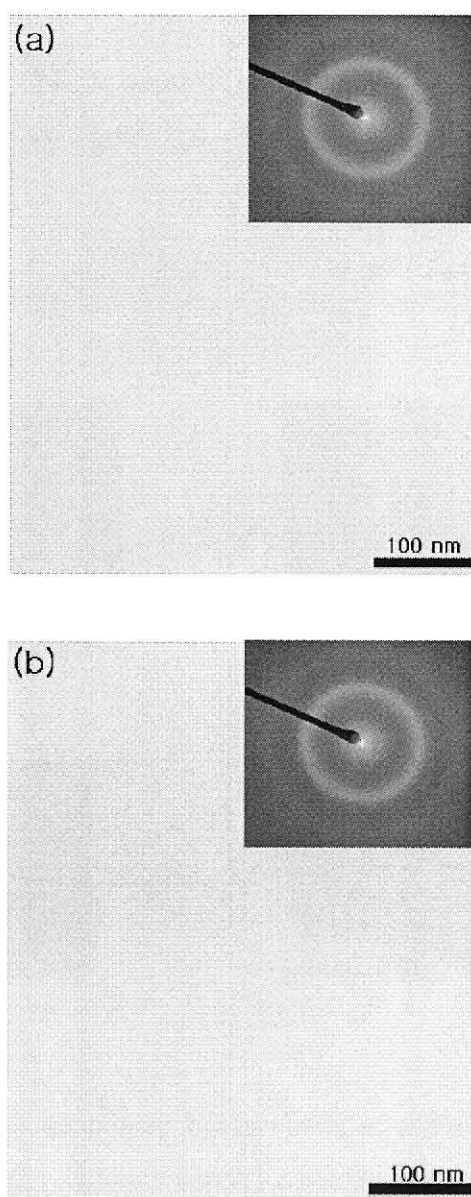


Fig. 3.7 TEM images of base material and stir zone: (a) base material and (b) stir zone.

3.3.3 被接合材の板厚の影響

Fig. 3.8 は厚さ 2mm の $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金をスターインプレート接合した試料の表面外観写真を示している。Fig. 3.8(a) に示すように回転速度 80rpm の場合には、ガラス転移温度以下で接合が行われたため塑性流動が十分に起こらず表面に欠陥が形成した。Fig. 3.8(d)に示すように回転速度が 170rpm の場合は、入熱が大きいため、表面に欠陥が形成した。この表面に発生した欠陥は入熱不足による表面欠陥とは異なり、接合中に結晶化温度を超えにことに伴う金属ガラスの硬化によって、欠陥が形成したと考えられる。一方、Fig. 3.8(b)と(c)に示すように回転速度が 100rpm、150rpm の場合には、ビード周辺のバリは比較的少なく、欠陥も見られず良好な表面を得られた。回転速度上昇に伴い入熱量が増加し、接合中の温度は塑性変形が可能となるガラス転移温度以上で接合が行われたと言える。

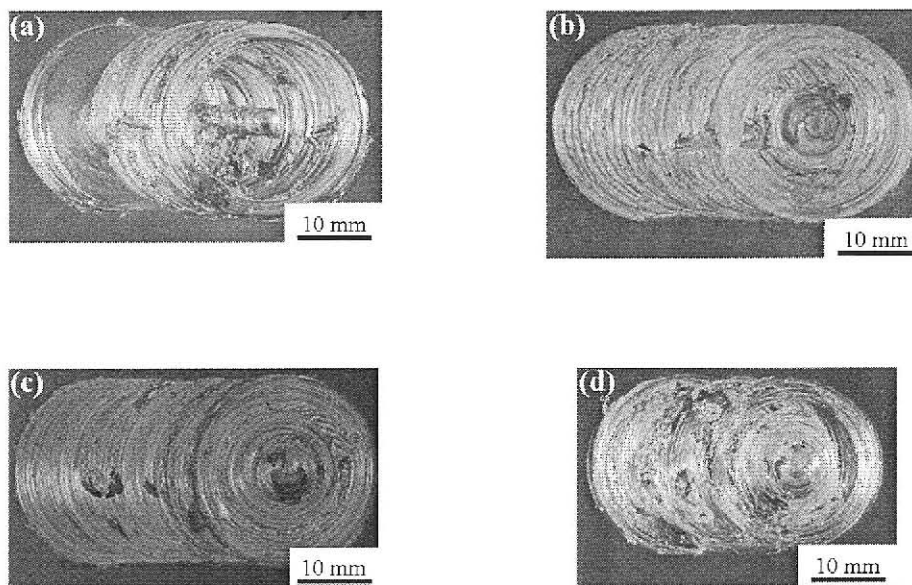


Fig. 3.8 Appearance of stir-in-plate welded specimens: (a) 80rpm, 100mm/min, (b) 100rpm, 100mm/min, (c) 150rpm, 100mm/min and (d) 170rpm, 100mm/min.

Fig. 3.9 はスターインプレート接合した試料の攪拌部の XRD 結果を示している。Fig. 3.9 に示されるように回転速度が 100rpm、150rpm の場合には、攪拌部の XRD のパターンは典型的なブロードパターンを示しており、攪拌部は結晶化されず金属ガラス状態を維持していることが分かる。一方、接合速度が 170rpm の場合には結晶化に起因する結晶化ピークが観察された。

Fig. 3.10 はスターインプレート接合した試料の接合方向に垂直な断面の硬さ分布を示す。アモルファス状態を維持している回転速度が 100rpm、150rpm の条件の攪拌部の硬さ分布は母材の 520Hv と比較して、変化は見られなかった。回転速度が 170rpm の条件では XRD 結果に結晶化ピークが観察されたが、硬さには大きな変化は見られなかった。金属ガラスは結晶化が進行すればナノオーダの金属間化合物が形成し、硬度が増加するが^[15]、この条件では結晶化の度合いが少ないため、硬さの増加が認められなかったと考えられる。

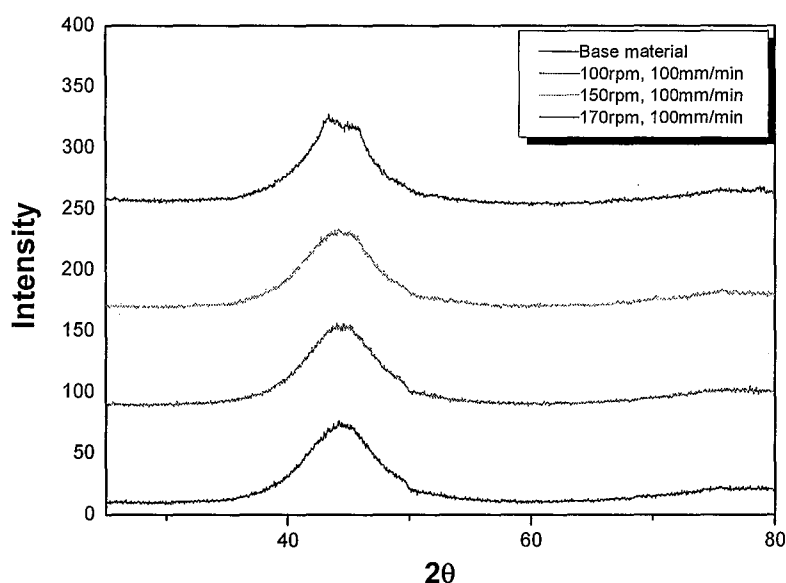


Fig. 3.9 X-ray diffraction patterns of base material and stir zone.

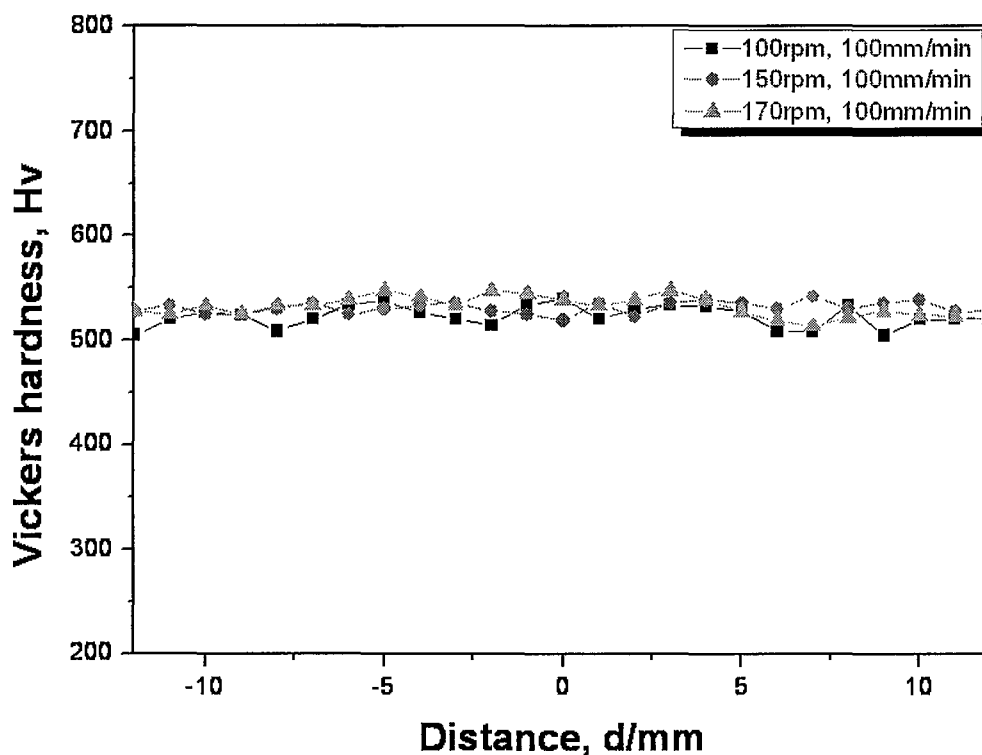


Fig. 3.10 Hardness distribution of a cross section perpendicular to the welding direction.

Fig. 3.11 は厚さ 2mm の $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラスに対して様々な回転速度でスターインプレート接合した試料の接合可能範囲の表面外観写真を示している。回転速度が 80rpm の場合には入熱が少ないので接合表面に欠陥が形成したが、回転速度が 100-150rpm の場合にはビード周辺のバリは比較的少なく、欠陥も見られず良好な接合表面が得られた。回転速度が 150rpm 以上の場合には入熱量が大きいので結晶化が進行した。厚さ 2mm の場合には、1mm の場合と比較して大きい入熱が必要であるため、接合可能範囲が狭いと考えられる。

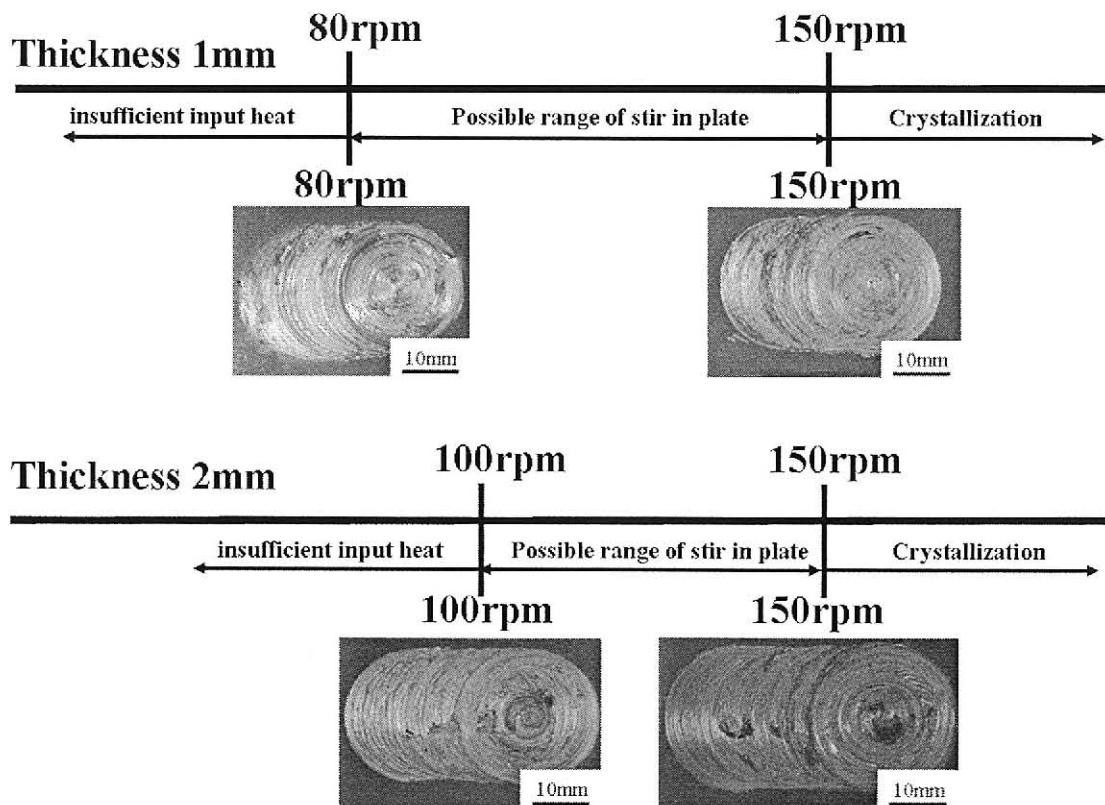


Fig. 3.11 Possible welding range and surface appearance for 1 mm and 2mm thick $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ Bulk metallic glass.

3.3.4 突き合わせ接合

Fig. 3.12 は厚さ 2mm の $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスに対して様々な回転速度で突き合わせ接合した試料の表面外観写真を示している。回転速度が 80-120rpm の場合には入熱が少ないので接合表面に欠陥が形成したが、回転速度 130-150rpm の場合にはビード周辺のバリは比較的少なく、欠陥も見られず良好な継手を得られた。一方、回転速度が 150rpm を超える場合には入熱量が大きいため結晶化が進行した。一般に、継手接合するには接合界面があるため、スターインプレート接合より十分な入熱が必要である。Fig. 3.11 に示した厚さ 2mm のスターインプレートの接合可能範囲に比べて接合可能範囲が狭い。これは、接合界面が存在するため、接合可能範囲が狭くなったと考えられる。

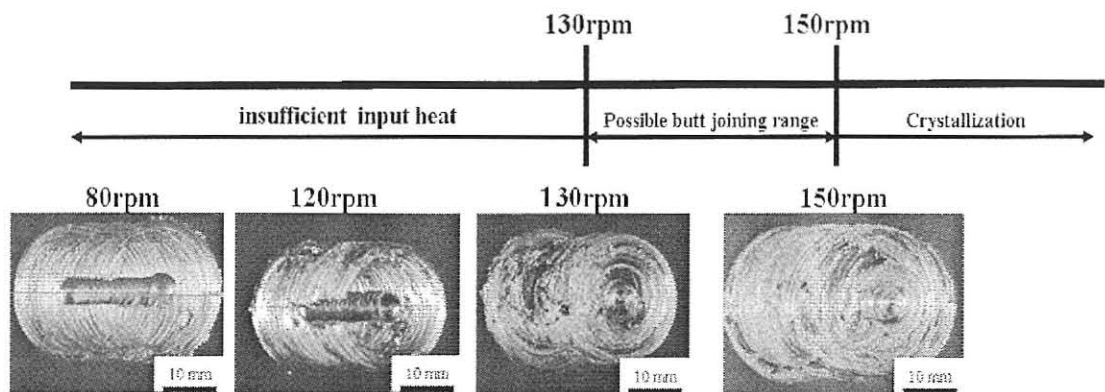


Fig. 3.12 Possible butt joining range and surface appearances.

Fig. 3.13 は接合した試料の母材と攪拌部の DSC 結果を示している。回転速度が 130rpm の攪拌部と母材の発熱ピークが一致しており、攪拌部は結晶化されずアモルファス状態を維持していることが分かる。一方、回転速度が 150rpm の場合は、発熱ピークの面積減少が観察され、接合中に温度が結晶化温度を越えたことが示唆される。

Fig. 3.14 は継手接合した試料の接合方向に垂直な断面の硬さ分布を示す。Fig. 3.14 に示すように接合速度 130rpm の硬さ分布では、母材と攪拌部の間に硬さの変化は見られなかったが、回転速度が 150rpm の場合には結晶化に伴い攪拌部の硬さが増加した。

Fig. 3.15 は継手接合した試料の TEM 明視野像とそれに対応する SAD パターンを示す。Fig. 3.15 に示すように回転速度が 130rpm の場合は攪拌部の明視野像ではナノ結晶は観察されなかった。この TEM 観察の結果から母材と攪拌部は均質なアモルファス状態が維持されていることが分かる。回転速度が 150rpm の場合は攪拌部の TEM 写真でナノ結晶が観察された。この結果は DSC 及び硬さ実験の結果と一致した。

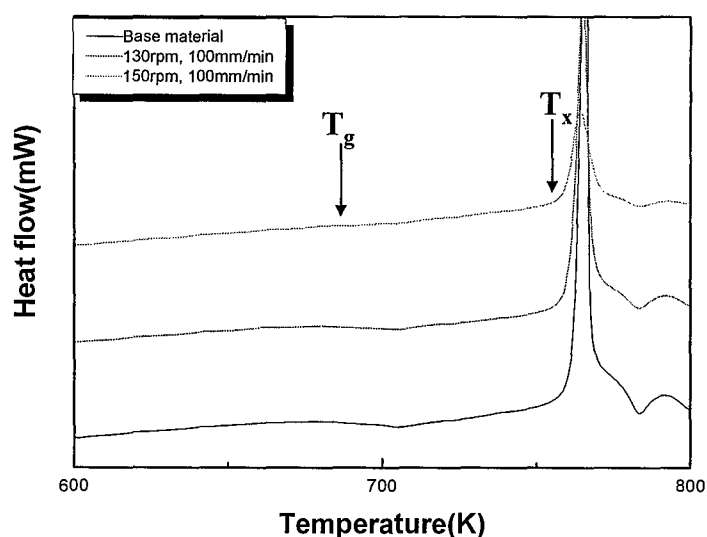


Fig. 3.13 DSC result (heating rate=20K/min) of the base material and stir zone.

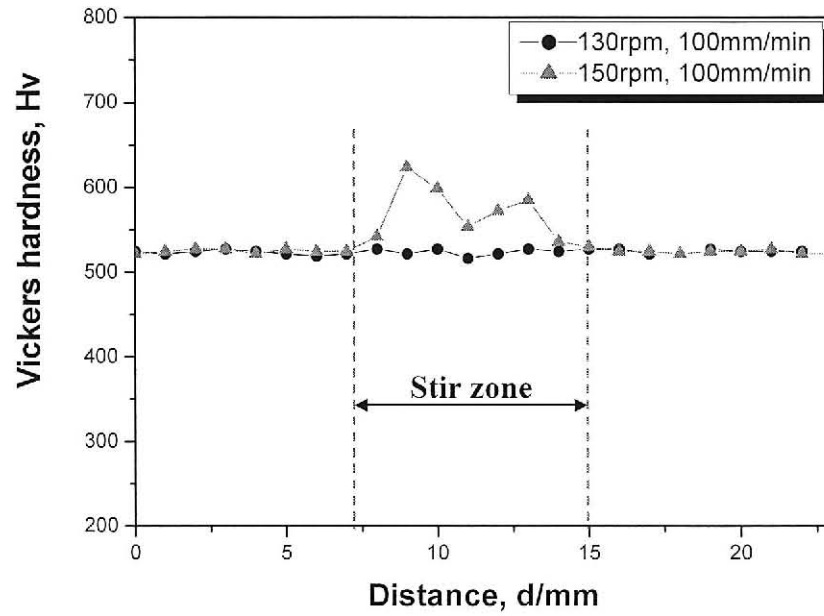


Fig. 3.14 Hardness distribution of a cross section perpendicular to the welding direction.

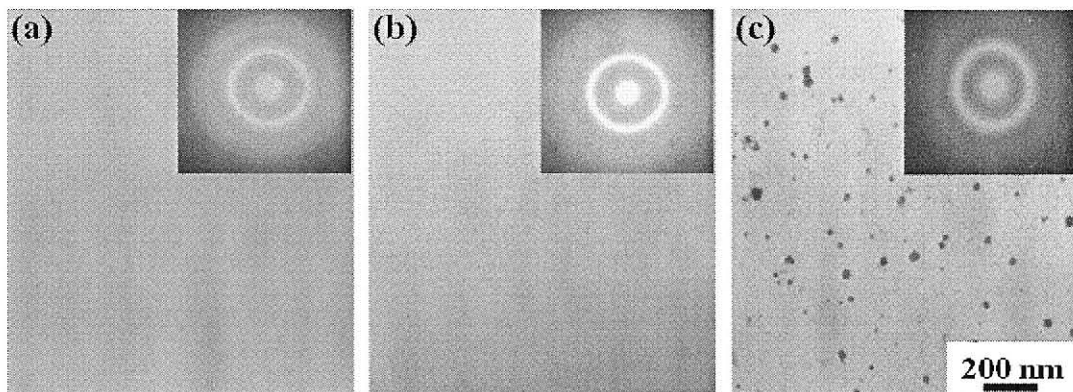


Fig. 3.15 TEM images of base material and stir zone: (a) base material and (b) 130rpm, 100mm/min and (c) 150rpm, 100mm/min.

3.3.5 超硬合金ツールを用いた接合

工具鋼より超硬合金ツールは熱伝導率度が高いため、工具鋼を用いた場合と同程度の接合温度にするためには、同じ接合速度の条件で回転速度を 250rpm に増加させる必要があった。Fig. 3.16(a)に示すように回転速度 250rpm、接合速度 100mm/min の場合、開始点では温度が低いため表面に欠陥が形成し、終了点では温度が高いため穴が空いた。そこで、開始点温度を上げ、終了点温度を下げるため、同じ回転ピッチで回転速度 300, 350rpm、接合速度 120, 140mm/min で接合を行なったが、Fig. 3.16(b)と(c)に示すようにこの場合も終了点に向かって徐々に温度が高くなる傾向となった。ほぼ同じ回転ピッチで接合速度の大きい、回転速度 390rpm、接合速度 150mm/min で接合を行ったところ、Fig. 3.17 に示すように開始点から終了点まで良好な継手を得られた。

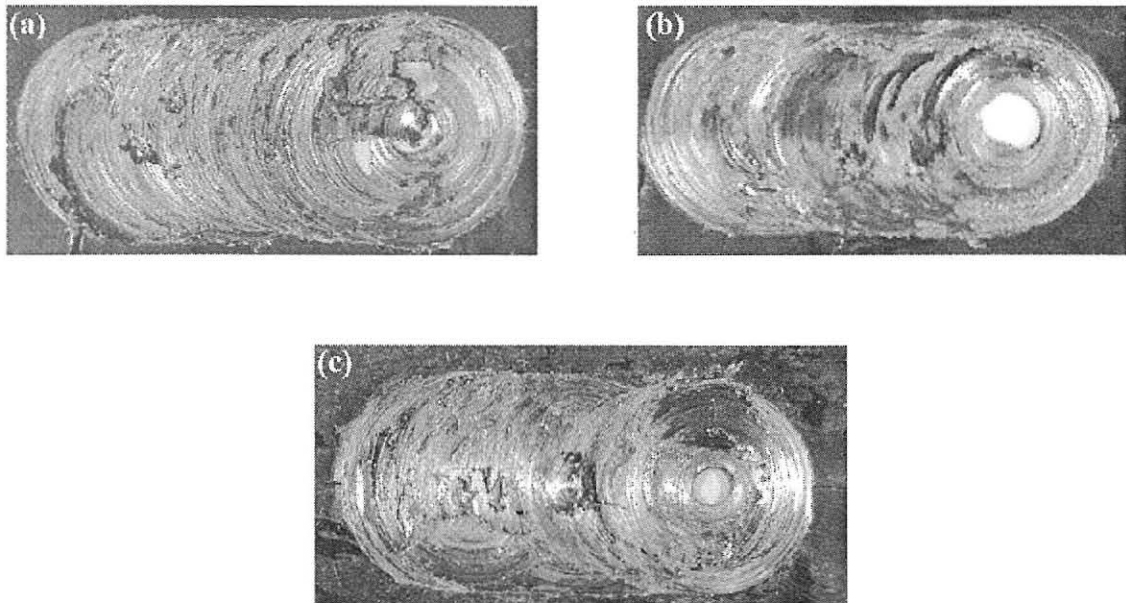


Fig. 3.16 Appearance of the friction stir welded specimens: (a) 250rpm, 100mm/min, (b) 300rpm, 120mm/min, (c) 350rpm, 140mm/min.

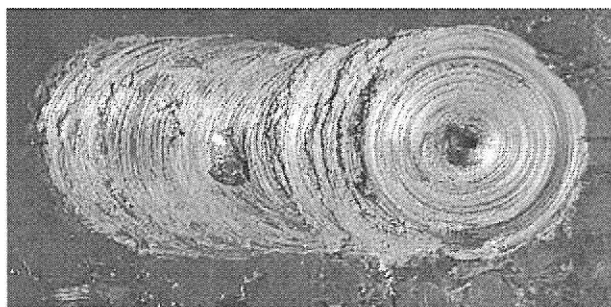


Fig. 3.17 Appearance of the friction stir welded specimen.

Fig. 3.18 は $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス合金を超合金ツールを用いて回転速度 390rpm、接合速度 150mm/min で継手接合した試料の接合界面の微小部 XRD 結果を示している。母材と攪拌部の XRD のパターンは代表的なブロードパターンを示している。攪拌部は結晶化されずアモルファス状態を維持していることが分かる。

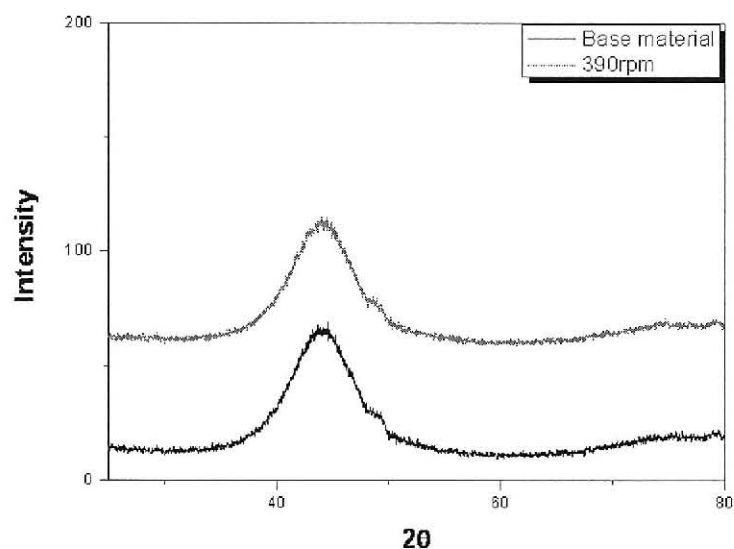


Fig. 3.18 X-ray diffraction patterns of the stir zone (390rpm, 150mm/min).

Fig. 3.19 は回転速度 390rpm、接合速度 150mm/min で接合した試料をアルゴン雰囲気中で 20K/min の昇温速度で測定した母材と攪拌部の DSC 結果を示している。母材の DSC を測定した結果、ガラス転移温度 683K、結晶化温度 754K、過冷却液体領域($\Delta T = T_x - T_g$)は 71K であった。Fig. 3.19 の DSC 結果が示すように母材と攪拌部の発熱ピークが一致していることが分かる。この結果から接合した試料の攪拌部は結晶化されずにアモルファス状態を維持していることが分かる。

Fig. 3.20 は回転速度 390rpm、接合速度 150mm/min で接合した試料の接合方向に垂直な断面の TEM 明視野像とそれに対応する SAD パターンを示す。Fig. 3.20 に示すように母材と攪拌部の明視野像ではナノ結晶は観察されなかった。SAD パターンもガラス状態を示すハローパターンを示している。この TEM 観察の結果から母材と攪拌部は均質なアモルファス状態を維持していることが分かる。

以上の XRD、DSC、TEM の結果から攪拌部では結晶化されずにアモルファス状態を維持しており、接合中に温度も結晶化温度以下で接合が行われたと言える。

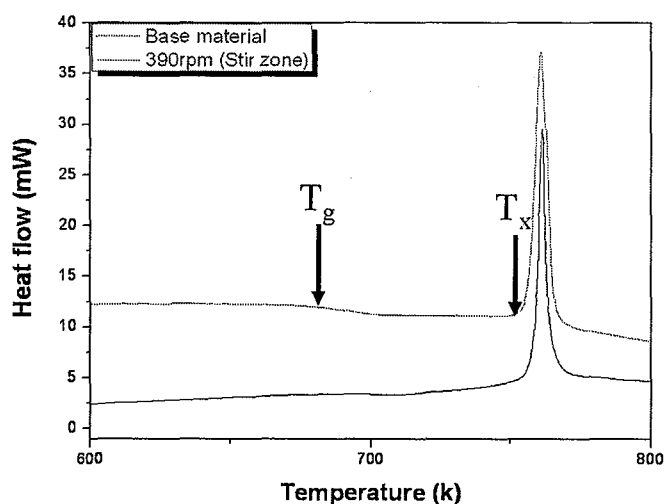


Fig. 3.19 DSC result (heating rate=20K/min) of the base material and stir zone.

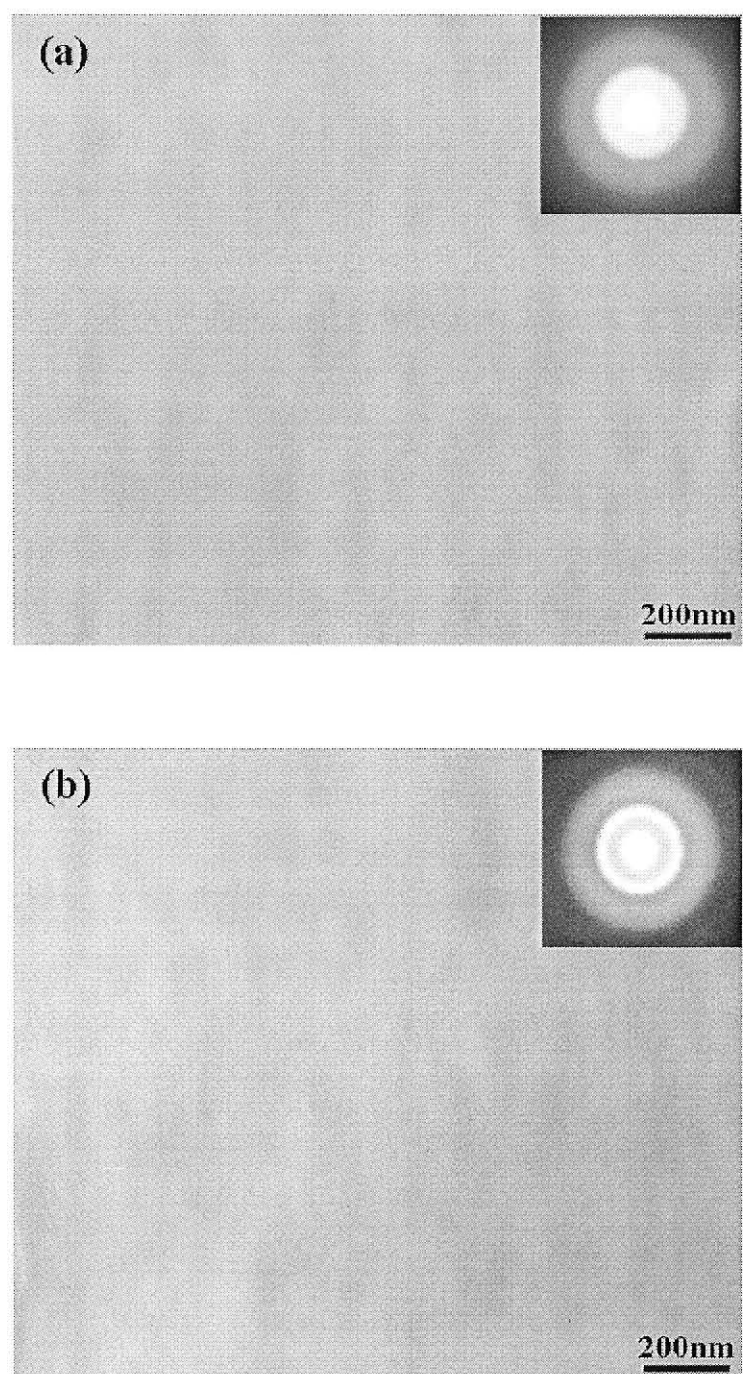


Fig. 3.20 TEM images of base material and stir zone: (a) base material and (b) stir zone.

超合金ツールを用いて接合した試料の機械的特性を調査するため、硬さ試験及び引張試験を行った。Fig. 3.21 は回転速度 390rpm、接合速度 150mm/min で接合した試料の接合方向に垂直な断面の硬さ分布を示す。母材と攪拌部において同程度の硬度を得ることができている。

Fig. 3.22 は接合速度 390rpm 接合速度 150mm/min で接合した試料の引張強さ結果を示している。Fig. 3.22 に示すように母材に比べて 10%程度の継手強度を得られた。この理由は、外観上接合はできたが接合断面を見ると微細な欠陥が形成されたためであると考えられる^[16]。

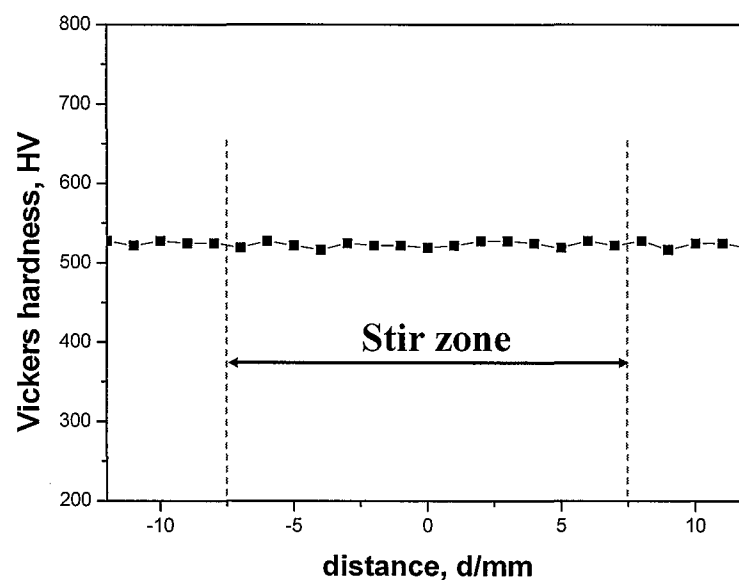


Fig. 3.21 Hardness distribution of a cross section perpendicular to the welding direction.

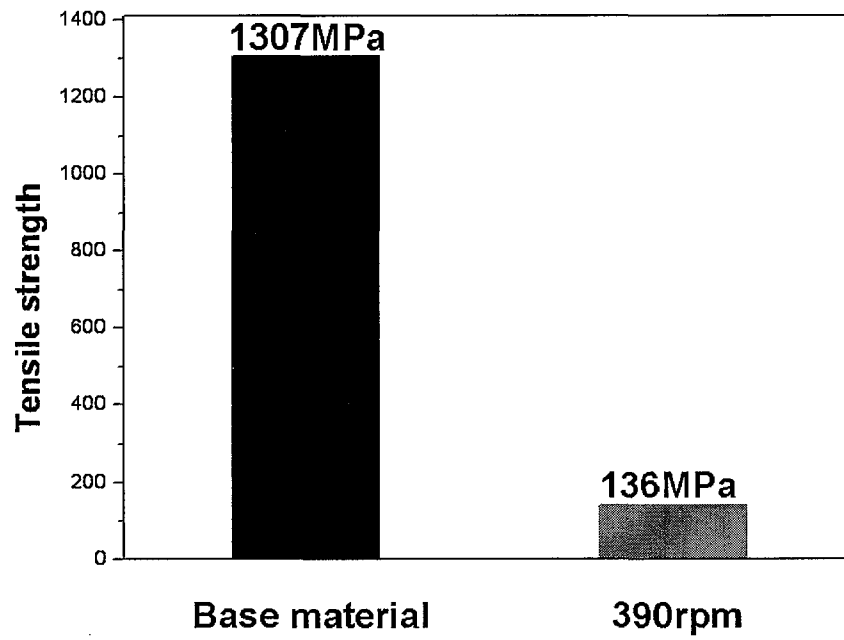


Fig. 3.22 Tensile strength of the friction stir welded specimens (390rpm, 150mm/min).

3.3.6 高濃度 Zr プレートを用いた摩擦攪拌接合

これまでの章において、接合ツールのショルダ径を普通より大きくしたり、へこみ角度を普通より小さくするなどの回転ツールの形状の改良を行うことにより、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス平板の摩擦攪拌接合に関して、接合温度をガラス転移温度以上(T_g)、結晶化温度(T_x)以下に制御しながら接合が可能であることを示した。しかし、接合部に生成するマイクロクラックにより十分な引張強度が得られなかった。そこで、本章では、Zr 基金属ガラスの安定的な接合法を確立するため、Zr 量を増加させることで変形能が増加することを利用し^[17] $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスの突き合わせ接合界面にそれよりも高濃度の Zr 基金属ガラスを挿入し、接合する手法を検討した。また、Zr 量を増加させることで変化するガラス転移温度が接合の可否に及ぼす影響について検討した。

本実験では、高濃度 Zr 金属ガラスプレートをインサート材として用いた摩擦攪拌接合を行うため、Fig. 3.23 に示すように $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスの継手界面に $75 \times 2 \times 2$ mm の形状をした Zr 量の多い $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Al}_8\text{Ni}_{16}$ 金属ガラスまたは、 $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10.12}$ 金属ガラスを入れて位置制御で突き合わせ接合を行った。高純度 Zr(99.9%)、Cu(99.9%)、Al(99.9%)、Ni(99.9%)インゴットからアーク溶解炉による均質化を行った後、高周波誘導加熱炉を用いてアルゴン雰囲気中で銅金型に鑄造し、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金は $75 \times 25 \times 2$ mm、 $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Al}_7\text{Ni}_{16}$ 及び $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10.12}$ 金属ガラス合金は $75 \times 2 \times 2$ mm の平板を作製した。 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金は常温で塑性変形量が 0%であり^[10]、 $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Al}_8\text{Ni}_{16}$ 金属ガラス合金は常温で塑性変形量が 2~3%であるため^[17]、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスの継手界面に $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Al}_8\text{Ni}_{16}$ 金属ガラスを入れて突き合わせ接合を行うことにより安定的な接合ができる手法を確立できると考えた。

接合中に試料の移動を防止するため、インサート材及び試料の前部分にジグを設置した。接合ツールはショルダ径 20mm、プローブ径 6mm、プローブ長さ 1.8mm、へこみ角度 3°で材質は超硬合金(WC)とした。ツールの傾斜角度は 0°、接合速度を 150mm/min の一定とし、ツールの回転速度を 350-390rpm の間で変化させることで接合温度を制御しながら接合を行った。

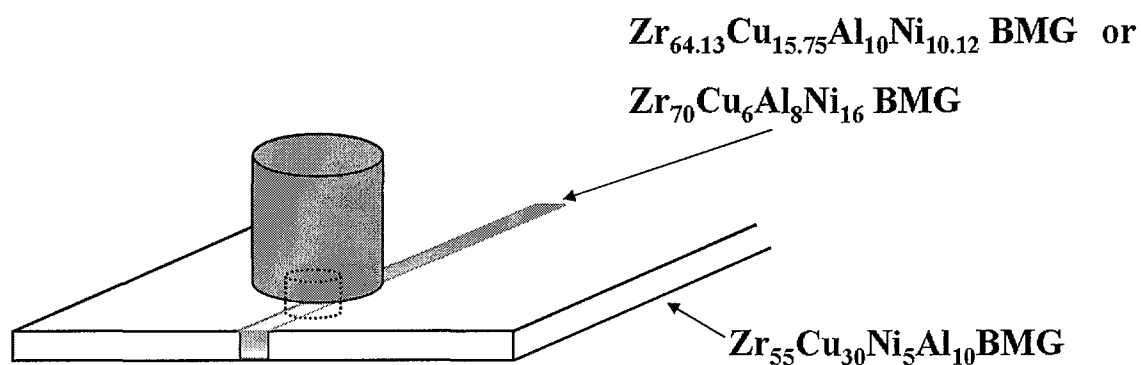


Fig. 3.23 Schematic illustration of friction stir welding of BMG with dissimilar insert.

Fig.3.24 は $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスの継手界面に $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Al}_8\text{Ni}_{16}$ 金属ガラスを入れて突き合わせ接合した試料の表面外観写真を示している。第 3.3.5 章で示した $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金同士の摩擦攪拌接合を超硬合金ツールを用いて接合に成功した条件範囲で接合速度を 150mm/min に固定し、ツール回転速度を変化させることで入熱量を調節した。Fig.3.24 に示すように回転速度が 350rpm の場合、入熱量が少ないため表面に欠陥が観察された。さらに入熱量を増加させるため、回転速度を 360, 390rpm に増加しても同様な現象が起きた。

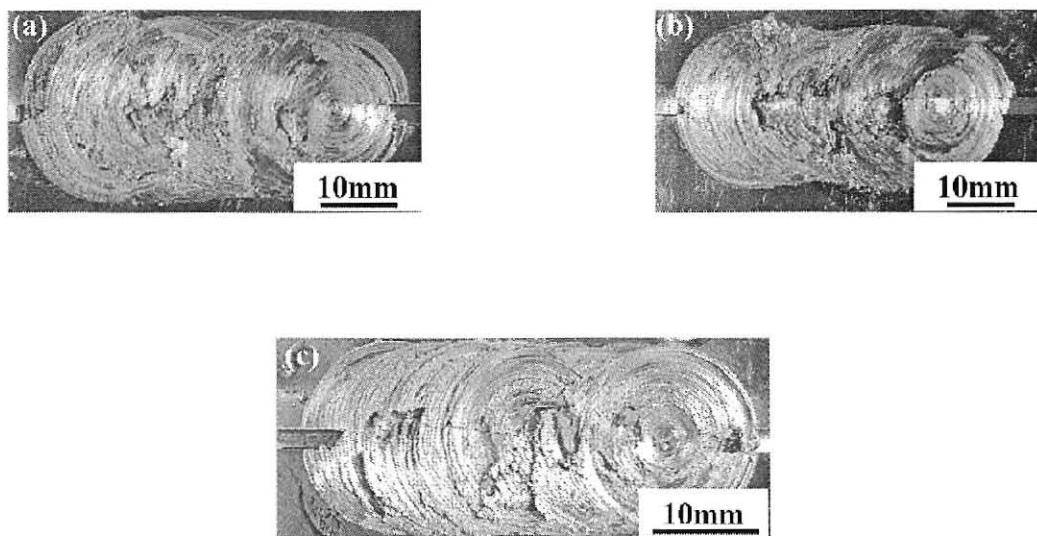


Fig. 3.24 Appearance of the friction stir welded specimens: (a) 350rpm, 150mm/min, (b) 360rpm, 150mm/min, (c) 390rpm, 150mm/min.

Fig. 3.25 は $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラスの継手界面に $Zr_{70}Cu_6Al_8Ni_{16}$ 金属ガラスを入れて突き合わせ接合した試料の接合界面の微小部 XRD 結果を示している。XRD 結果に示すように回転速度が 350, 360rpm 攪拌部の $Zr_{70}Cu_6Al_8Ni_{16}$ 金属ガラス部分は代表的なブロードパターンを示しており、攪拌部は結晶化せずアモルファス状態を維持していることが分かる。回転速度が 390rpm の場合は、攪拌部の $Zr_{70}Cu_6Al_8Ni_{16}$ 金属ガラスは結晶化が起こった。

Fig. 3.26 は $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ と $Zr_{70}Cu_6Al_8Ni_{16}$ 金属ガラスの母材の DSC 測定結果を示している。 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラスの母材の DSC を測定した結果、ガラス転移温度 680K、結晶化温度 760K、過冷却液体領域($\Delta T = T_x - T_g$)は 80K であり、 $Zr_{70}Cu_6Al_8Ni_{16}$ 金属ガラスの母材の DSC を測定した結果、ガラス転移温度 619K、結晶化温度 681K、過冷却液体領域($\Delta T = T_x - T_g$)は 62K であった。 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス合金をインサート材を用いずに回転速度 390rpm、接合速度 150mm/min で接合した場合、Fig. 3.18 の XRD 結果に示したように攪拌部はアモルファス状態を維持していることが分かる。しかし、 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラスの継手界面に $Zr_{70}Cu_6Al_8Ni_{16}$ 金属ガラスを入れて接合した場合、回転速度 390rpm、

接合速度 150mm/min の条件下では DSC 結果に示したように $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Al}_8\text{Ni}_{16}$ 金属ガラスの結晶化温度である 681K 以上で接合が行われたため、インサートされた $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Al}_8\text{Ni}_{16}$ 金属ガラスが結晶化したと考えられる。

インサート材である $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Al}_8\text{Ni}_{16}$ 金属ガラスの結晶化温度以上で接合を行ったため、接合表面に欠陥が形成し、接合もできなかった。一方、回転速度が 350、360rpm の場合、Fig. 3.25 の XRD 結果に示すようにインサートされた $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Al}_8\text{Ni}_{16}$ 金属ガラスは結晶化が起こらなかったが、DSC 結果に示すように $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスはガラス転移温度以下で接合が行われた。ガラス転移温度以下では塑性変形が起きないため、接合表面に欠陥が形成し、接合もできなかったと考えられる。Shoji らも $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 、 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}\text{Ni}_{10}$ 、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 及び $\text{Zr}_{41}\text{Be}_{23}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{10}$ 金属ガラスにおいて、それぞれを摩擦圧接する場合について両材料のガラス転移温度差が小さい $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}/\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}\text{Ni}_{10}$ 及び $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5/\text{Zr}_{41}\text{Be}_{23}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{10}$ の接合に成功し、両材料のガラス転移温度差が大きい $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}/\text{Zr}_{41}\text{Be}_{23}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{10}$ 及び $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}\text{Ni}_{10}/\text{Zr}_{41}\text{Be}_{23}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{10}$ 接合には失敗したと報告している^[18]。これは、界面でガラス転移温度が低い金属ガラスだけが変形したためである。

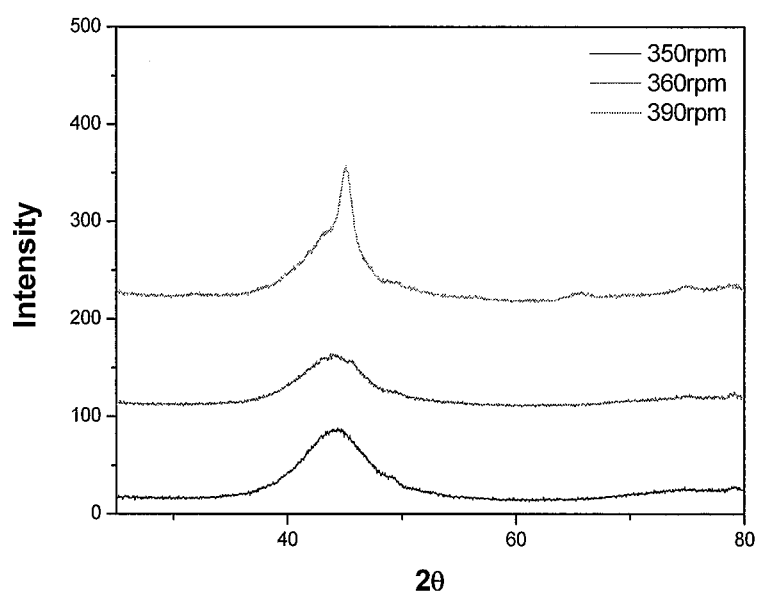


Fig. 3.25 X-ray diffraction patterns of the stir zone.

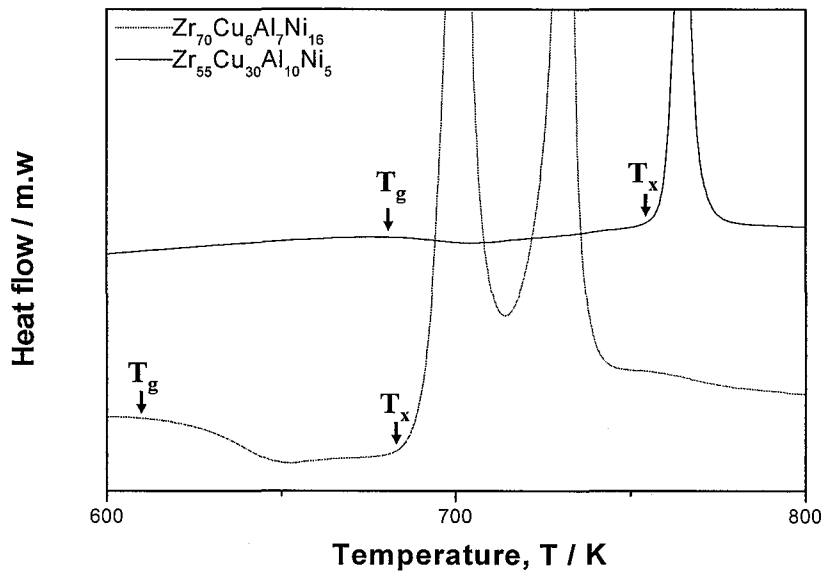


Fig. 3.26 DSC result (heating rate=20K/min) of the base material.

以上のように、被接合材とインサート材の転移温度差が大きすぎる場合には、接合は困難である。そこで、両方の金属ガラスが塑性変形できるようにすること及びガラス転移温度差を小さくすることが重要であると考え、以下の実験を行った。

Liu らが Science に報告した常温で大きい塑性変形量を持つ $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10.12}$ 金属ガラス合金^[19] (ガラス転移温度 643K)を $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスの継手界面に入れて突き合わせ接合した試料の表面外観写真を Fig. 3.27 に示している。Fig. 3.27(a)に示すように回転速度が 360rpm の場合は、表面のビードがだんだん狭くなる。この結果から入熱が少ないと考えられる。しかし、攪拌部には穴が空いた。これは $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスは常温で塑性変形量が 0%であるのに対し、 $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10.12}$ 金属ガラス合金は常温で塑性変形量 170% であるため、攪拌によりインサート材が大きく塑性変形したためである。Fig. 3.27(b)と(c)に示すように回転速度が 365, 370rpm の場合は表面のビードを見ると入熱量は適当と考えられる。しかし、この条件でも攪拌部に穴が空いた。この場合

もインサートした $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10.12}$ 金属ガラス合金の変形量が大きいため、接合はできず攪拌部に穴が空いたと考えられる。 $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Al}_8\text{Ni}_{16}$ と $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金のガラス転移温度差と比べて $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10.12}$ と $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金のガラス転位温度差は小さいが、常温での塑性変形差が大きいため接合ができなかったと言える。

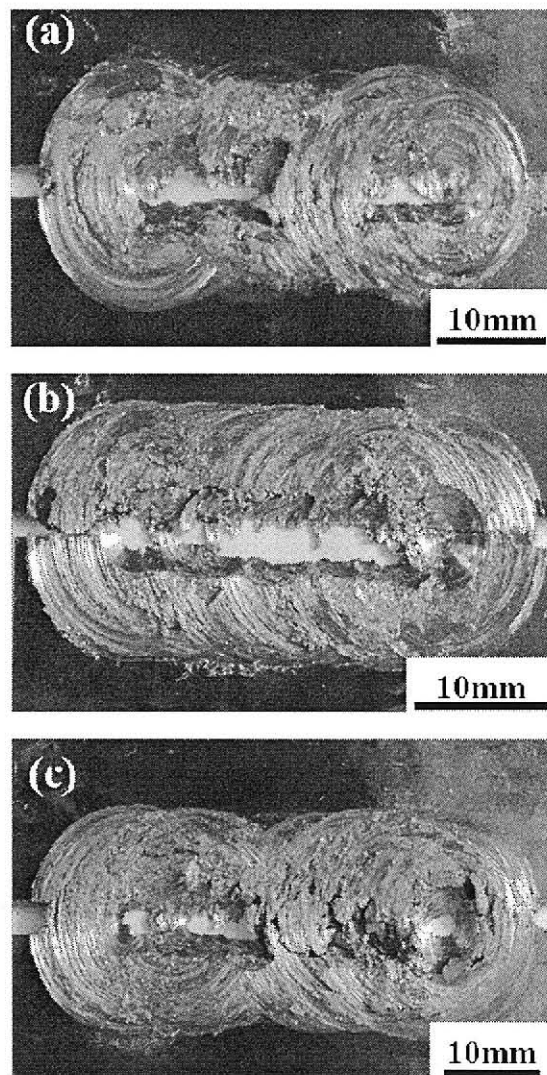


Fig. 3.27 Appearance of the friction stir welded specimens: (a) 360rpm, 150mm/min, (b) 365rpm, 150mm/min, and (c) 370rpm, 150mm/min.

3.4 結言

Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ 金属ガラス合金を摩擦攪拌接合を用いて接合した。得られた結果を以下にまとめる。

(1) 摩擦攪拌接合を用いて Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ 金属ガラス合金を回転速度と接合速度を変化させることでガラス転位温度以上結晶化温度以下で接合することが可能である。

(2) ツールのショルダ径は、バリの発生を小さくするために通常より大きく設定し、これに伴うショルダ部からの発熱量の増加に対しては、通常のへこみ角度を 10°より 3°と小さくすることでショルダ部からの過剰な熱の発生を抑制した。

(3) 厚さ 2mm の金属ガラスのスターインプレート接合では厚さ 1mm 試料より大きい入熱が必要であり、接合可能範囲が狭い。また、突き合わせ接合の場合には、スターインプレート接合に比べて接合可能範囲が狭い。

(4) 最適な条件で得られた継手試料ではアモルファス状態と元来の機械的特性を維持することが可能である。

(5) 超硬合金ツールを用いた場合においても超硬合金ツールの高い熱伝導率度を考慮することにより結晶化温度以下で接合ができ、XRD, DSC, 硬さ結果では、アモルファス状態と元来の機械的特性が維持されていることが分かった。しかし、引張実験の結果では母材に比べて急激な引張強度の低下が観察された。これは継手断面に形成した微細な欠陥のためであると考えられる。

(6) Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ 金属ガラスの継手界面に幅 2mm の Zr₇₀Cu₆Al₈Ni₁₆ 金属ガラスインサート材を入れて突き合わせ接合した場合、両方の金属ガラスの転移温度

差が大きいため接合は困難であった。

(7) 常温で大きい塑性変形量を持っている $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10.12}$ 金属ガラス合金を用いて $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスの継手界面に入れて突き合わせ接合した場合、常温の塑性変形差が大きいため接合ができなかった。

(8) 以上より金属ガラス合金の安定的な接合を確立するためには、被接合材のガラス転移温度差及び常温での塑性変形差が小さいインサート材を用いることが必要であると考えられる。

〈第3章の参考文献〉

- [1] A. Inoue: *Acta Mater*, 48 (2000) 279.
- [2] W. H. Wang, C. Dong, C. H. Shek: *Mater Sci Eng R*, 44 (2004) 45.
- [3] Y. Kawamura: *Mater. Sci. Eng*, 357-377 (2004) 112.
- [4] C. H. Wong and C. H. Shek: *Scr Mater*, 49 (2003) 393.
- [5] Y. Kawamura and Y. Ohno: *Scripta Mater*, 45 (2001) 279.
- [6] B. Li, Z. Y. Li, J. G. Xiong, L. Xing, D. Wang, Y. Li *Alloys and Com*, 413 (2006) 118.
- [7] J. H. Kim, C. Lee, D. M. Lee, J. H. Sun, S. Y. Shin and J. C. Bae: *Mater. Sci. Eng. A*, 449-451 (2007) 872.
- [8] J. Kim, Y. Kaamura: *Scripta Mater*, 56 (2007) 709.
- [9] R. S. Mishra and Z. Y. Ma: *Mater Sci Eng R*, 50 (2005) 1.
- [10] 金属ガラスの基礎と産業への応用、井上 明久、テクノシステム、(2009), p52-57, 270.
- [11] Y. S. Ji, H. Fujii, M. Maeda, K. Nakata, H. Kimura, A. Inoue, K. Nogi: *Journal of Physics: Conference Series*, 165 (2009) 12015.
- [12] Y. S. Ji, H. Fujii, Y. Sun, M. Maeda, K. Nakata, H. Kimura, A. Inoue, K. Nogi: *Mater Trans JIM*, 50, 6 (2009) 1300-1303.
- [13] Y. L. Gao, J. Shen, J. F. Sun, G. Wang, D. W. Xing, H. Z. Xian and B. D. Zhou: *Mater Lette*, 57 (2003) 1894.
- [14] L. Liu, K. C. Chan, T. Zhang: *J. Alloys and Comp* 396 (2005) 114.
- [15] 平野 聡、岡本 和孝、稲垣 正寿、井上 明久、嶋貫 雅一、草道 龍彦: 溶接学会全国大会講演概要、73 (2003) 58.
- [16] 平野 聡、朴 勝煥: 溶接学会誌、78 (2009) 24.
- [17] 徳永 仁夫、新田 勇平、城田 明典、藤田 和孝、横山 嘉彦、山崎 徹、井上 明久: 日本金属学会誌、73 (200) 919.
- [18] T. Shoji, Y. Kawamura, Y. Ohno: *Mater Sci Eng*, 375-377 (2004) 394.
- [19] Y. H. Liu, G. Wang, R. J. Wang, D. Q. Zhao, M. X. Pan, W. H. Wang: *Science* 315 (2007) 1385.

第4章 Zr 基金属ガラス/純 Al の異材接合

4.1 緒言

3 章では、ツールの形状に工夫を施すことで結晶化温度以下での Zr 基金属ガラスの接合を行った^[1,2]。本章と次章では金属ガラスの接合の範囲を広くするため、また、より実用化の視点に立って検討を行うため、金属結晶材と Zr 基金属ガラスを用いて摩擦攪拌接合を行った。

これまでに金属と金属ガラスの接合に関して Kawamura^[3]、Kim^[4]などは Zr 及び Ti と Zr 基金属ガラスとの電子ビーム接合を調査した結果、結晶金属により曲げ強さを持っている欠陥のない接合を得ている。また、Kawamura は摩擦接合を用いて 5080 及び 2017 のアルミニウム合金と $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{22}$ 金属ガラスの接合に成功した。しかし、7075 アルミニウム合金と金属ガラスの接合は、摩擦接合中に生じる互いに違う変形能によって失敗した^[3]。これ以外にも様々な接合方法で接合に成功した報告がある^[5,6]。最近、Wang^[7]の報告から、摩擦攪拌接合を用いて 7075 アルミニウムと $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラスの異材接合の可能性が見られた。純 Al は加工性、耐食性、溶接性などに優れているが、強度は低い。主な用途は強度の低い家庭用品、日用品、電気機器などに使用されているため、活用範囲が制限される。高強度金属ガラスとの異材接合が可能になれば活用範囲は広くなると考えられる。

本章では $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラスと純 Al(A1050-H24)を次章では $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ と純 Cu の摩擦攪拌接合における異材接合の可能性を検討し、異材接合部の機械的特性及び形成組織について調査した。

4.2 実験方法

4.2.1 接合方法

本実験では、55×27×2mmの金属ガラス合金と純Al(1050-H24)平板を用い、突き合わせで接合を行った。接合ツールはショルダ径12mm、プローブ径4mm、プローブ長さ2mm、へこみ角度10°で材質は超硬合金とした。接合速度は100mm/min、傾斜角度3°一定とし、ツールの回転速度を300-450rpmの間で変化させることで温度を制御しながら接合を行った。Fig. 4.1に示すように金属ガラスは前進側(Advancing side)に、純Alは後退側(Retreating side)に固定した。ツールのプローブ挿入位置は純Al側に1.9mmずらし、金属ガラスにプローブが0.1mm触れるように設定した。このような特性の大きく異なる異材料間の摩擦攪拌接合においては、軟質材料を前進側に配置し、接合面に対するプローブの大半を軟質材料内に挿入する方法が良いと報告されている^[8,9]。

4.2.2 評価方法

接合後、接合部の結晶化挙動を調査するため、接合方向に垂直な断面を微小部X線回折装置(XRD, Bruer, AXS D8 DISCOVER)を用いてCo-K α 線で調査した(コニメーター0.5mm)。異材接合した断面をSEM(JEOL, JSM-7001FA)を用いて観察し、金属ガラス/純Al界面における結晶粒径分布を調べるために電子後方散乱回折(EBSP)およびTEMを用いて分析した。EBSP試料は(CH₃OH:HNO₃=7:3)液を用いて電圧5V、液温-20℃、10~20secの条件で電解研磨を行った。また、TEM観察するため、FIB(Hitachi FB-2000S)を用いてTEM試料を作製した。TEMの観察はHITACHI H800Tを用いて加速電圧200KVで操作した。機械的特性は引張試験及びマイクロビッカース硬度試験を行った。継手全体の引張試験は、試験片をFig. 4.2に示すように長さ54mm、幅10mm板状の形状で加工した後、インストロン(Instron)製万能試験機を用いて、引張速度1mm/minで行った。硬さ試験は、マイクロビッカース硬度計(Akashi, AAA-501)を用いて接合方向に垂直な断面の硬さ分布を測定した。測定荷重は980.7mNとした。

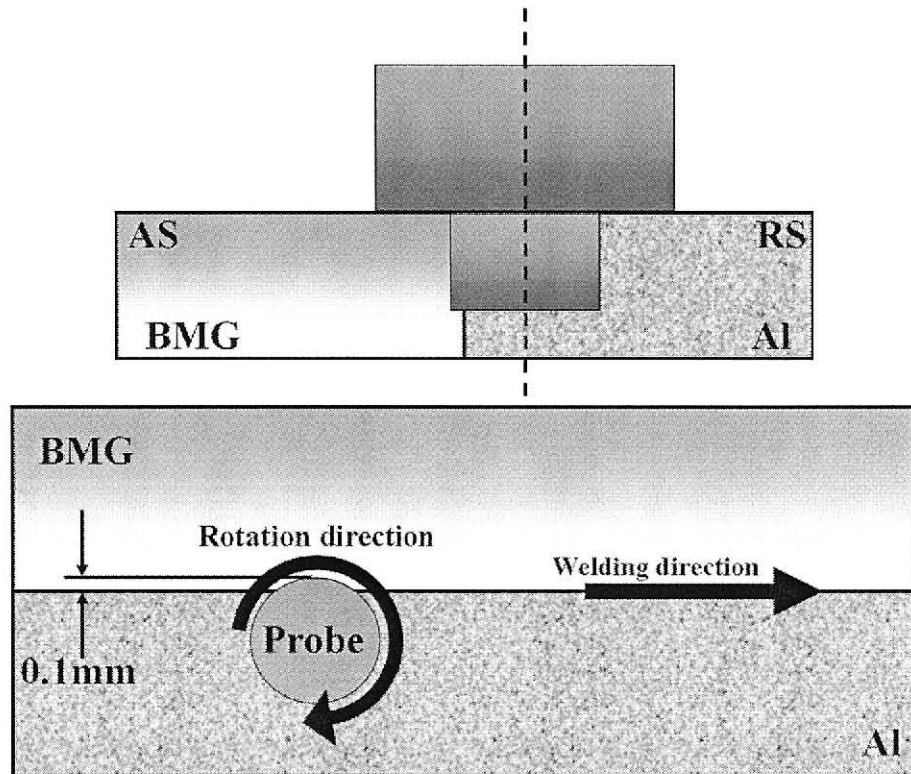


Fig. 4.1 Probe offset during friction stir welding.

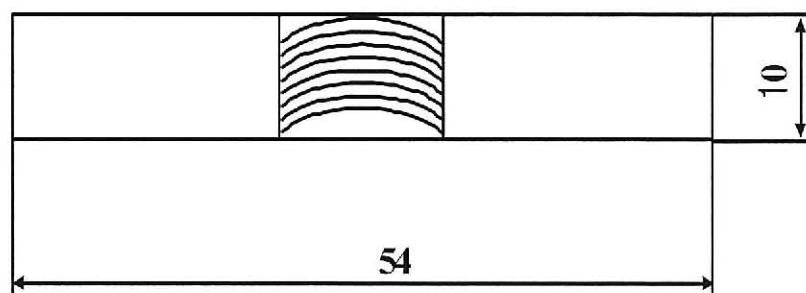


Fig. 4.2 Shape and dimensions of tensile specimen.

4.3 実験結果及び考察

4.3.1 接合条件の依存性

Fig. 4.3 は $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金/純 Al を異材接合した試料の表面外観写真を示している。Fig. 4.3(a)に示すように回転速度 300rpm の場合は、試料への入熱量が少なく、接合温度が低いため、表面に欠陥が形成した。したがって、接合温度を上昇させるため、回転速度を上げる必要がある。そこで、接合速度を 100mm/min で固定し回転速度を順次上げることで入熱量の不足を補った。Fig. 4.3(b)と(c)に示すように回転速度 350, 400rpm の場合には、表面の欠陥は消失し良好な継手を得られた。しかし、Fig. 4.3(d)に示すように回転速度が 450rpm の場合には、接合温度が高すぎ試料が軟化したため、バリが発生した。

Fig. 4.4 は Zr 基金属ガラス合金/純 Al を異材接合した試料の接合方向に垂直な断面写真を示している。Fig. 4.4(a)に示すように回転速度 300rpm の断面写真では入熱量の不足によりトンネル状欠陥が観察された。Fig. 4.4(b)と(c)に示すように回転速度 350, 400rpm の断面写真では大きな欠陥が見られず、良好な継ぎ手を得られた。しかし、接合速度が 450rpm の場合には接合温度が高いため、試料の変形及び界面近くの純 Al の部分で金属ガラス粒子が観察された。回転速度が 400rpm の場合は回転プローブと接合界面で接触する部分の温度はガラス転移温度付近と考えられるが、この温度を超えると金属ガラスは軟化する。400rpm より 450rpm の方が接合温度が高くなるため、金属ガラス側でガラス転移温度を超える範囲が大きくなったと言える。そのため金属ガラスが変形したと考えられる。

Fig. 4.5 は Zr 基金属ガラスと純 Al を異材接合した試料の接合界面の断面 SEM 像を示している。SEM 像においても回転速度が 350rpm 及び 400rpm では大きな欠陥が見られず良好な継手を得られた。しかし、Al 側で金属ガラス粒子が観察された。これは、ツールの回転により金属ガラスが塑性流動し、その一部が純 Al 側に混入したと考えられる。また、回転速度が増加すると混入した金属ガラス粒子の量が増加している。上述のように、この金属ガラスのガラス転移温度は 683K であり、この温度を超えると金属ガラスが軟化するが、350rpm と比べ

て 400rpm は温度が高くなるため、金属ガラス側でガラス転移温度 683K を超える範囲が大きくなり、混入した金属ガラス量が増加したと考えられる。

以上の様に良好な継手を得るためには適切な温度すなわち入熱量が最も重要な要因であるが、これに加えて性質の大きく異なる異種材料間の摩擦攪拌接合の場合においては、プローブのオフセット量も重要である^[8,9]。金属ガラス側へのプローブのオフセット量が大きいと塑性変形を起こしにくいいため、欠陥が形成し接合ができない可能性が大きいと考えられ、本実験のように比較的塑性変形が起こりやすい Al にプローブの大半をオフセットすることで良好な継手が得られる。

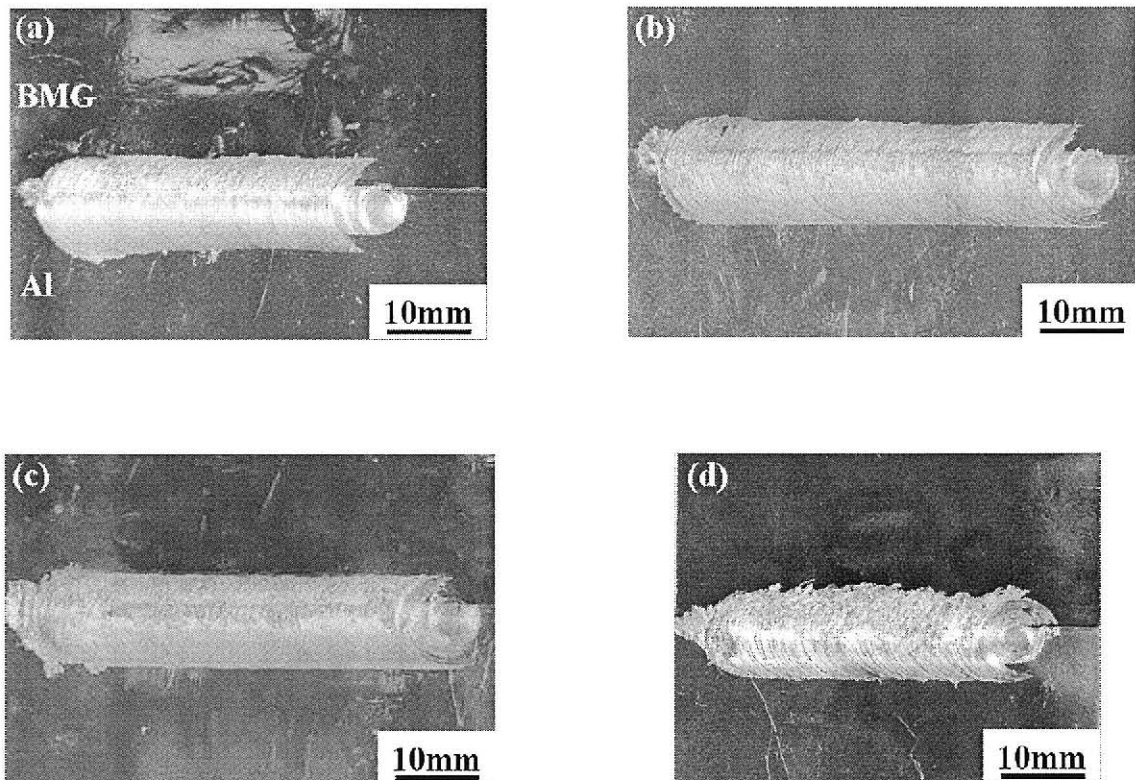


Fig. 4.3 Macroscopic overview of BMG and Al FSW joints: : (a) 300rpm, (b) 350rpm, (c) 400rpm and (d) 450rpm.

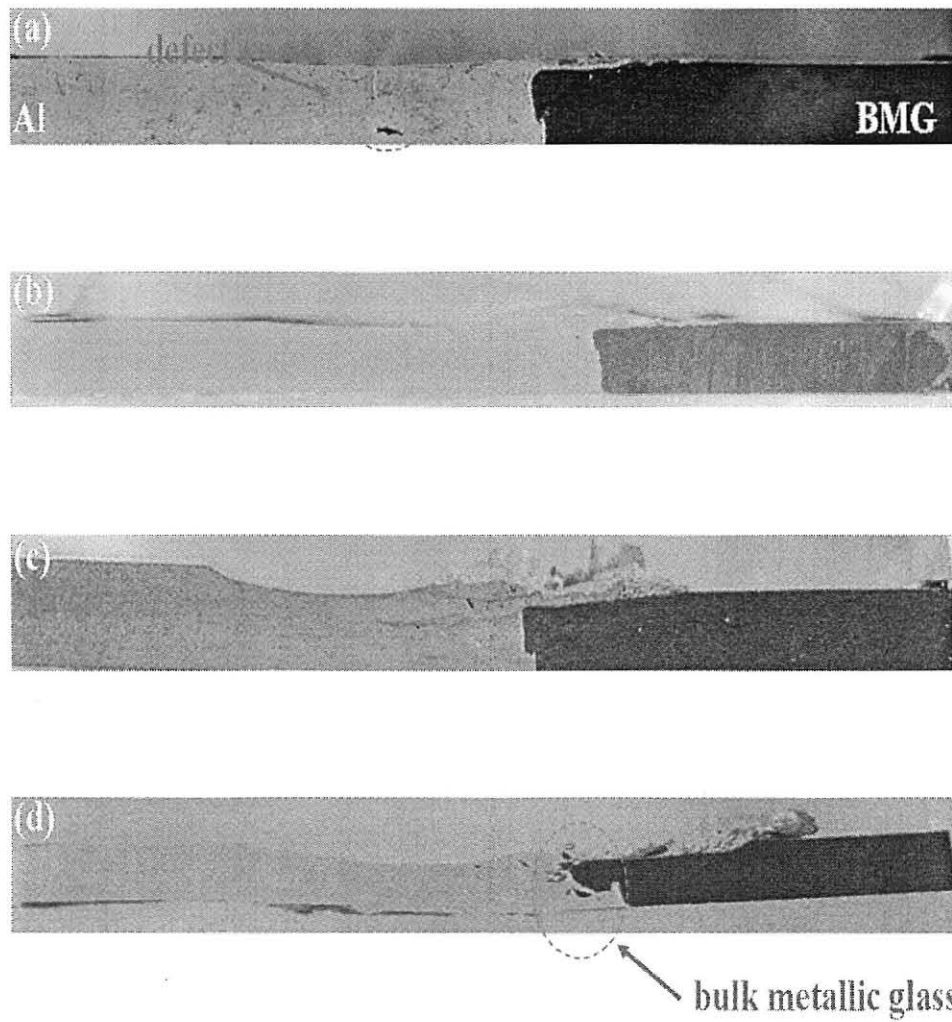


Fig. 4.4 Macrostructure of cross section of BMG and Al FSW joints: (a) 300rpm, (b) 350rpm, (c) 400rpm and (d) 450rpm.

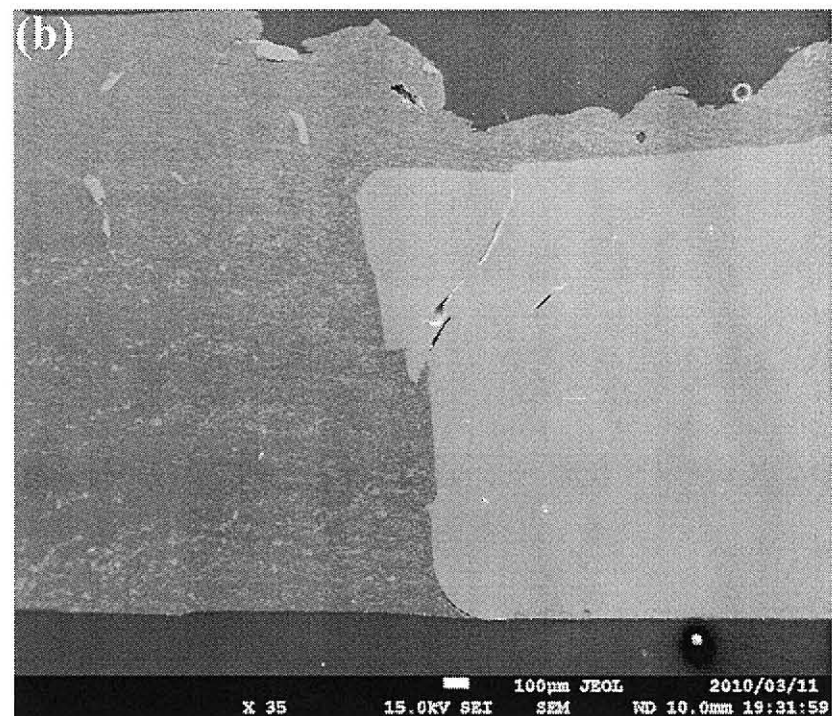
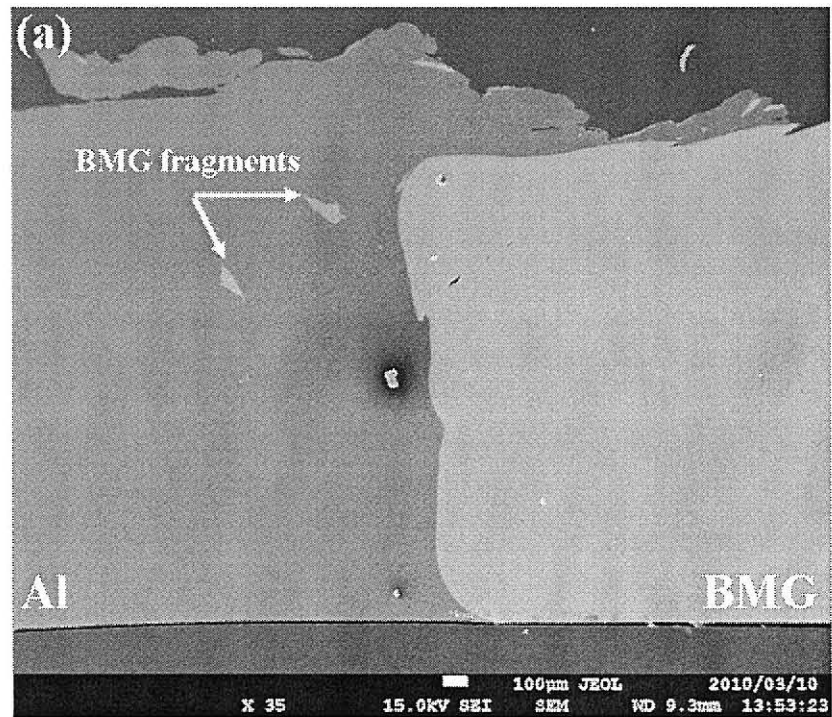


Fig. 4.5 SEM images of cross section of BMG and Al FSW joints: (a) 350rpm and (b) 400rpm.

4.3.2 微細構造及び機械的特性

Fig. 4.6 は Zr 基金属ガラス合金/純 Al を回転速度 350, 400rpm、接合速度 100mm/min で異材接合した試料の接合界面の微小部 XRD 結果を示している。XRD 結果に示すように金属ガラスの低い強度と広いピークすなわち、アモルファスのピークと純 Al のピークが観察され、金属ガラスと純 Al の金属化合物のピークは観察されなかった。この結果から摩擦攪拌接合を用いて、異材接合した試料は摩擦攪拌接合中に反応が起こらないとともに、金属ガラスは結晶化することなく、良好な異材接合ができたと言える。

Fig. 4.7 は回転速度 350, 400rpm で異材接合した試料の金属ガラス側の母材と攪拌部の DSC 結果を示している。母材の DSC を測定した結果、ガラス転移温度 (T_g) 683K、結晶化温度 (T_x) 756K、過冷却液体領域 ($\Delta T = T_x - T_g$) は 73K であった。DSC 結果に示すように母材の発熱ピークと金属ガラス側の攪拌部の発熱ピークは同様の挙動である。

Fig. 4.8 は Zr 基金属ガラスと Al を異材接合した試料の接合界面の TEM 明視野像を示している。350rpm, 400rpm において金属ガラス側では SAD パターンはガラス状態を示すハローパターンを示しており、接合界面においても純 Al と金属ガラスは反応せず、金属間化合物は見られなかった。しかし、400rpm の場合は、界面近くの Al 側では金属ガラスの粒子が観察された。

Fig. 4.9 は Zr 基金属ガラスと純 Al の摩擦攪拌接合中に温度測定結果を示している。温度測定結果に示すように接合中の温度は過冷却液体領域であることが分かる。純 Al を同士の摩擦攪拌接合あるいは摩擦攪拌接合プロセスでは温度が 400-450°C に達すると言われる^[11]。本実験では、プローブが 0.1mm 金属ガラスに接触するため、接合温度はこの温度範囲とは異なることが予測されたが、接合中に金属ガラスが軟化し、抵抗が小さくなるため、大きな差はなかった。以上のように、XRD, DSC, TEM 及び温度測定の結果から、結晶化温度以下で接合が行われたことが明らかになった。

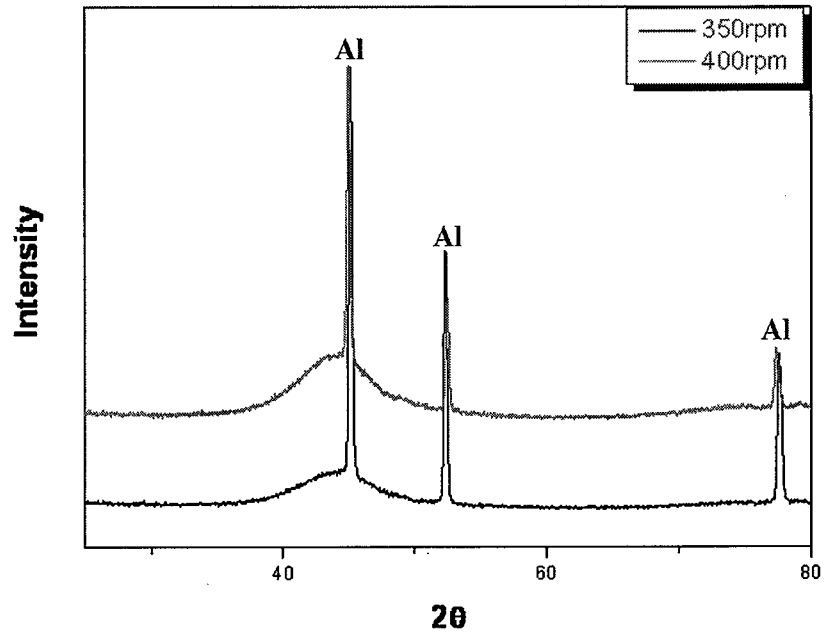


Fig. 4.6 X-ray diffraction patterns.

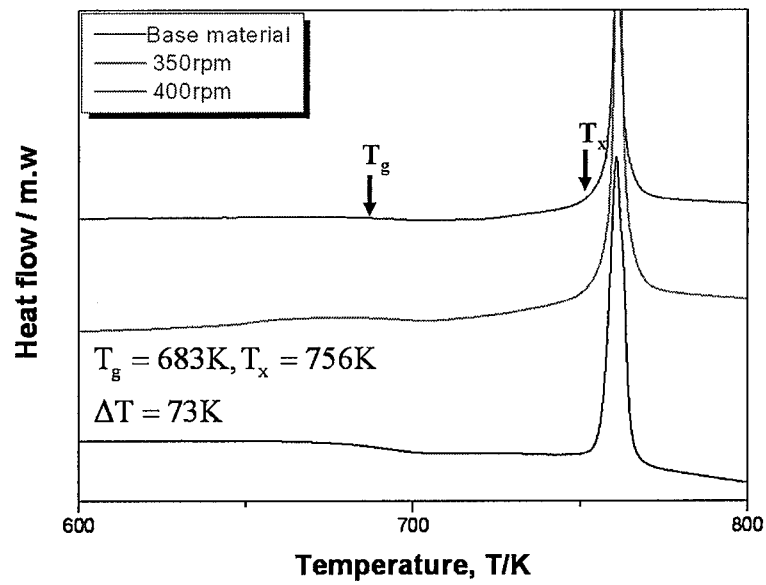


Fig. 4.7 DSC results (heating rate= 20K/min) of the stir zone of BMG side.

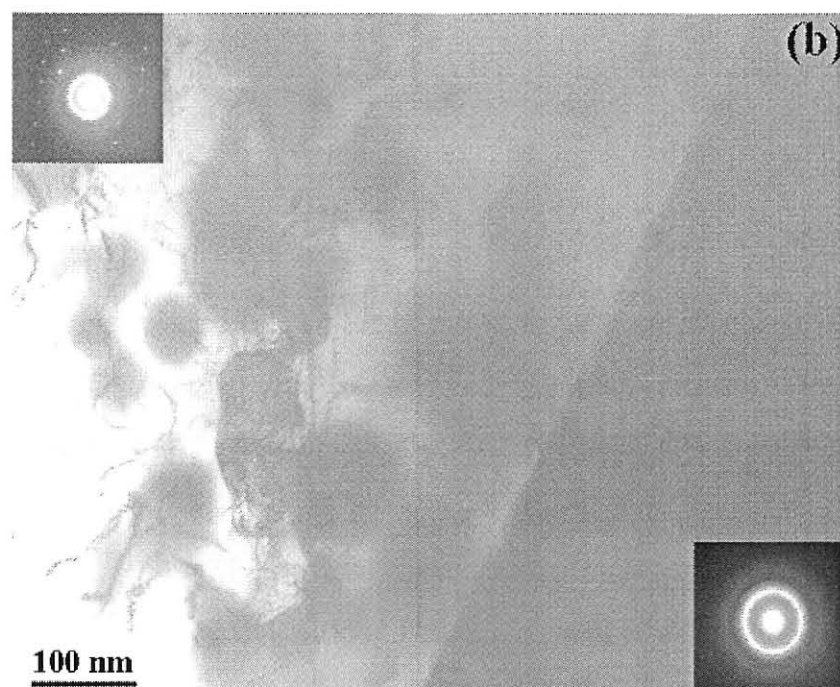
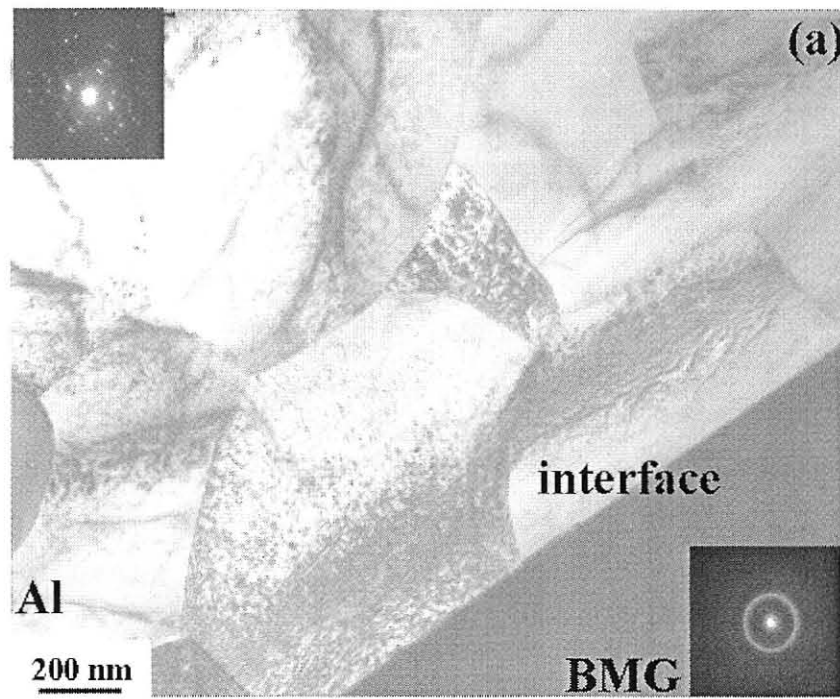


Fig. 4.8 TEM bright field image of interface between BMG and Al: (a) 350rpm and (b) 400rpm.

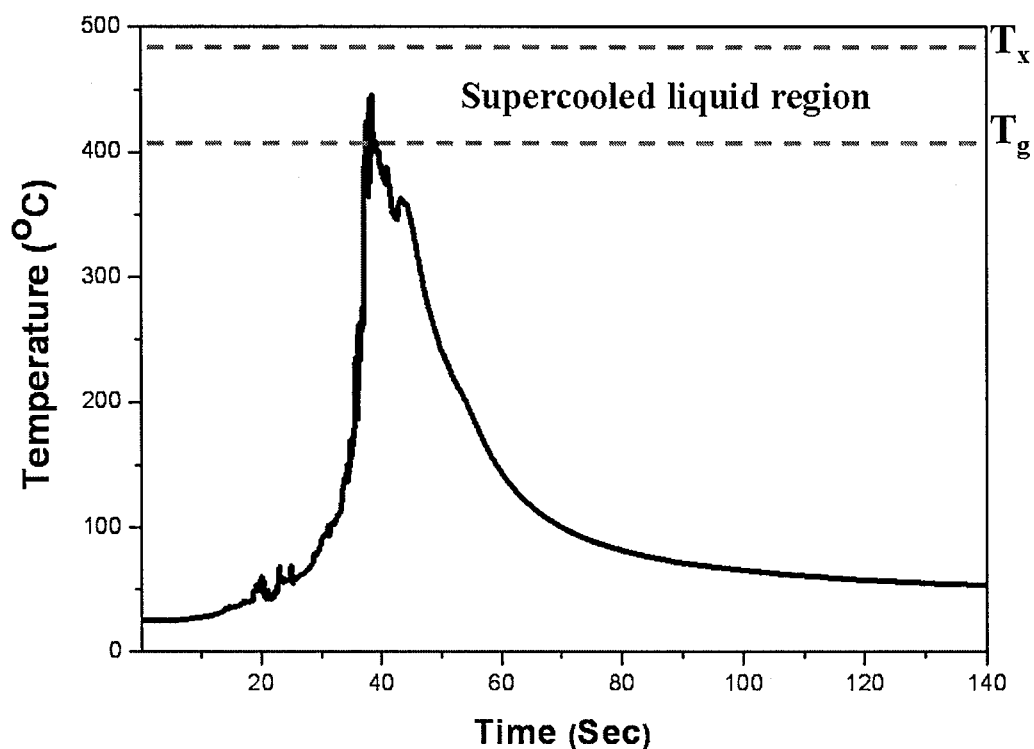


Fig. 4.9 Temperature profile of the bottom of between BMG and Al during friction stir welding (400rpm, 100mm/min).

Fig. 4.10 は $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金/純 Al を回転速度 350, 400rpm で異材接合した試料の接合方向に垂直な断面の硬さ結果を示している。両条件において、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス側では元の金属ガラスの硬さを維持しており、純 Al 側でも元の純 Al の硬さを維持している。ただし、攪拌部の硬さがわずかに減少した。純 Al(1050-H24)は加工材であり、攪拌部における転位密度の減少が微細粒形成による硬化よりも優勢となったためであると考えられる^[10]。また、400rpm が 350rpm より入熱が大きいため、攪拌部の硬さ減少が大きい。一方、回転速度 400rpm の硬さ結果では接合界面近くでは硬さが増加することが分かる。これは、Fig. 4.8 の 400rpm の TEM 像に示すように純 Al 側に混入した金属ガラ

ス粒子の影響であると考えられる。この原因を調べるために接合界面に EBSP マッピングを調査した。

Fig. 4.11, Fig. 4.12 は $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金/純 Al を回転速度 350, 400rpm で異材接合した試料の接合方向に垂直な断面の EBSP マッピング結果及び平均粒径を示す。EBSP マッピング結果及び平均粒径の結果に示すように 350rpm より 400rpm の場合が接合界面の近く純 Al 側で結晶粒が微細であり、平均粒径もより微細である。350rpm の場合は、約 4%が平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下であるのに対して 400rpm の場合は、59%が $1\mu\text{m}$ 以下あり、結晶粒径が 350rpm より微細に分布することが分かる。Fig. 4.8 の TEM 像に示すように 400rpm の場合は、混入した金属ガラス粒子の量が多かった。したがって、この金属ガラス粒子のピン止め効果により純 Al の結晶粒成長が抑制され、接合界面の純 Al 側で硬さが増加したと考えられる。

Fig. 4.13 は $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金/純 Al を異材接合した試料の引張強さの結果を示している。Fig. 4.13 に示すように金属ガラスと純 Al を接合したものは純 Al と比較して 91%程度の引張強さを得られた。硬さ結果をみると母材の平均硬さは約 43Hv であり、熱影響部の硬さは約 38Hv である。硬さの減少量は 11%程度であり、最大引張強度の減少は最軟部の硬度の減少によるといえる。しかし、接合速度が 450rpm の場合には、急激な引張強さと伸びの減少が観察された。これは SEM 写真に示すように異材接合した接合界面に観察されたクラックにより引張強さと伸びが減少したものである。

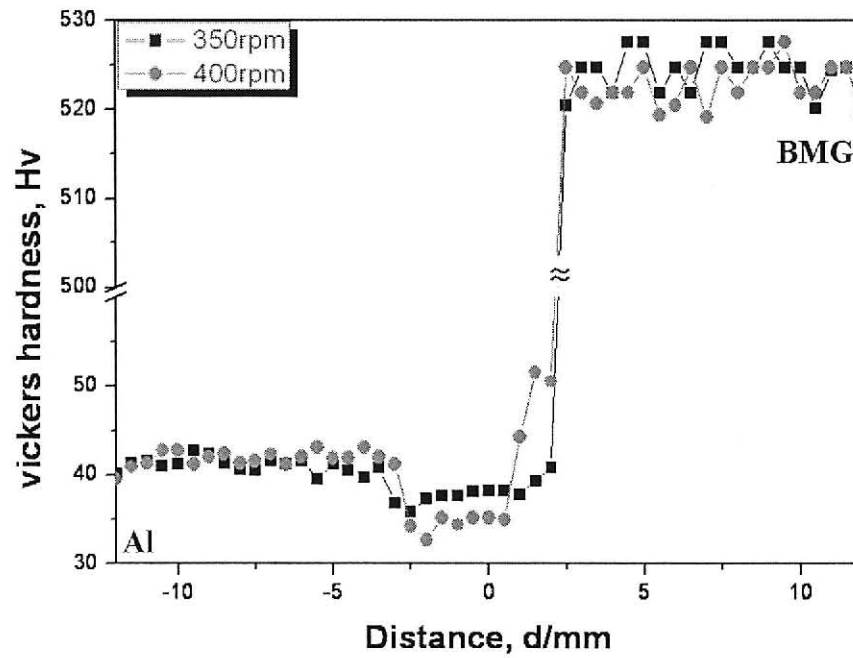


Fig. 4.10 Hardness distribution of a cross section perpendicular to the welding direction.

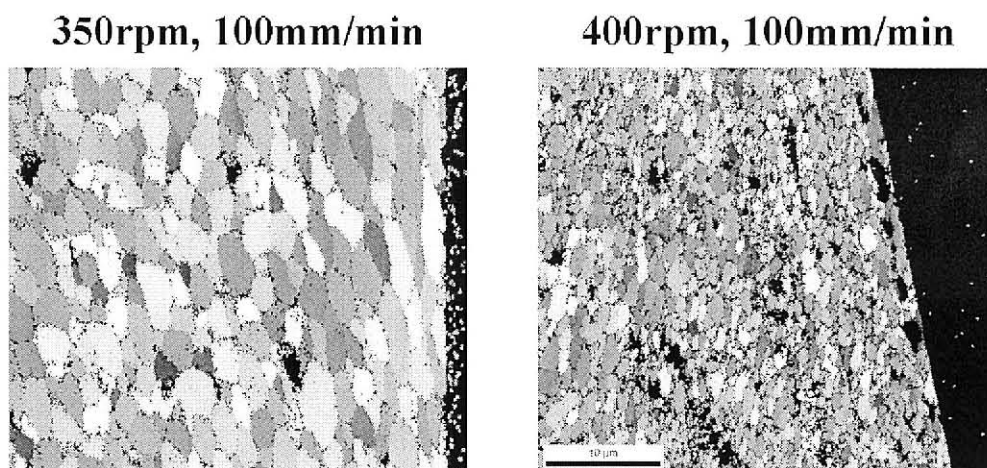


Fig. 4.11 EBSD mapping of interface between BMG and Al.

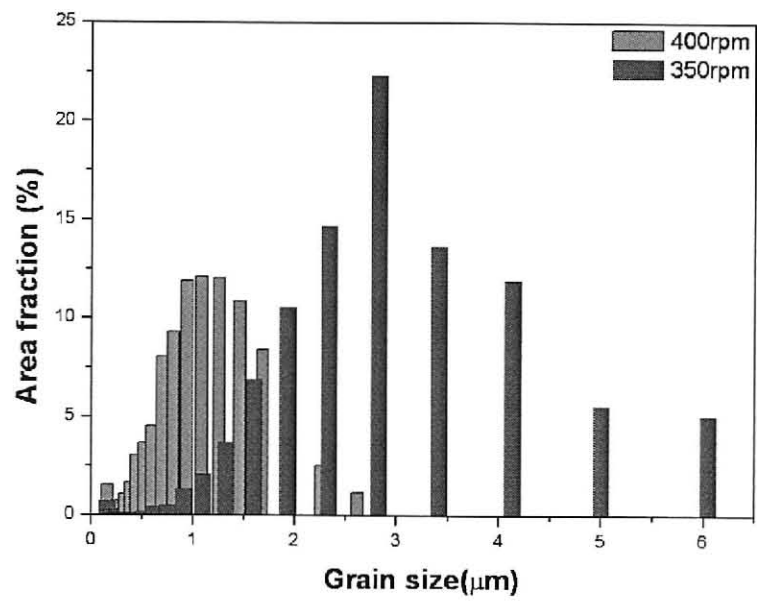


Fig. 4.12 Average grain size of interface between BMG and Al.

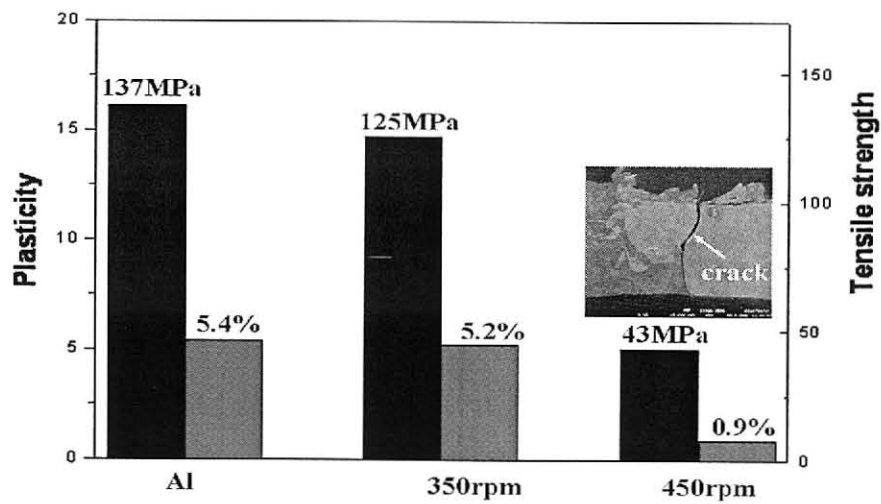


Fig. 4.13 Tensile strength of the BMG/Al joint.

Fig. 4.14 は $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス合金/純 Al を異材接合した試料の引張試験後の外観及び破断面の SEM 写真を示している。Fig. 4.14 に示すように回転速度 300rpm、350rpm とともに、界面ではなく純 Al 側で破断した。しかし、回転速度が 300rpm の場合は、Fig. 4.3 マクロ接合断面写真で観察された欠陥部分に応力集中が生じたためこの部分から破断が開始した。

回転速度が 350rpm の場合には攪拌部ではなく熱影響部で破断した。純 Al(1050-H24)材は加工材であり、プローブよりショルダ部分が温度が高くなるため周辺の熱影響部で破断したと考えられる。一方、回転速度が 450rpm の場合には、Fig. 4.13 で SEM 写真に示すように接合界面のクラックが観察された。このクラックから応力が集中して破断が生じた。接合部のクラックが形成した原因は、Fig. 4.13 の SEM 写真に示すように純 Al 側に混入した大きな金属ガラスによ

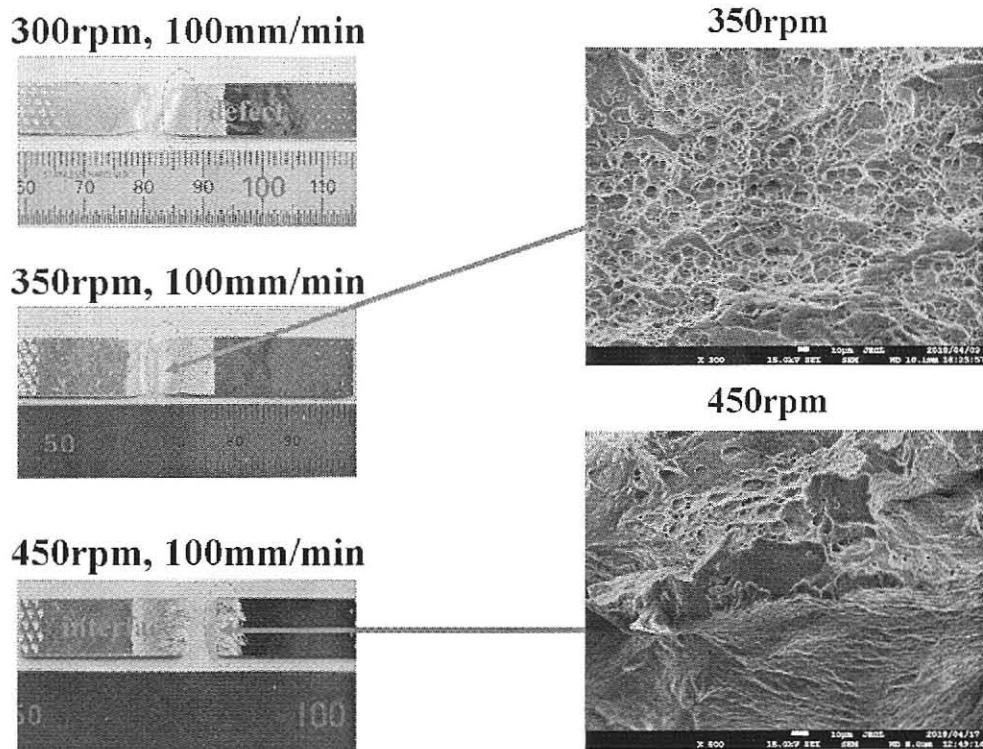


Fig. 4.14 Appearance of BMG /Al FSW joints after tensile tests and SEM images of tensile fracture surfaces.

るものであると考えられる。Fig. 4.14 に SEM の写真に示すように 350rpm の場合は破断面からは延性破壊を示すディンプルパターンが観察され、450rpm の場合は、破断面から脆性破壊を示すリバーパターンが観察された。

4.4 結言

Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ 金属ガラス合金と純 Al を摩擦攪拌接合を用いて異材接合した。得られた結果を以下にまとめる。

(1) 金属ガラスを前進側に純 Al は後退側に固定して、プローブを純 Al 側に挿入し、金属ガラスに 0.1mm プローブが触れるように設置することで、欠陥のない、結晶化されない良好な接合することが可能である。

(2) XRD, DSC, TEM 及び温度測定の結果から、Zr 基金属ガラスと純 Al の摩擦攪拌接合中の温度は過冷却液体領域であると結論づけられる。

(3) 回転速度が 350rpm の場合、引張強度結果では Al 母材と比較して 91%の強度を得られた。純 Al の場合は 1050-H24 材は加工材であり、プローブよりショルダ部分の温度が高くなるため周辺の熱影響部の結晶粒粗大化により引張強度が減少した。硬さ結果をみると母材の平均硬さは約 43Hv であり、熱影響部の硬さは約 38Hv である。硬さの減少量は 11%程度であり、最大引張強度の減少は最軟部の強度の減少によるといえる。

(4) 回転速度が 400rpm の場合は、接合界面で砕かれた金属ガラス粒子が純 Al 側に混入し、ピン止め効果が発現した。その結果、純 Al の結晶粒成長が抑制され、接合界面の純 Al 側で硬さが増加した。

〈第4章の参考文献〉

- [1] Y. S. Ji, H. Fujii, M. Maeda, K. Nakata, H. Kimura, A. Inoue, K. Nogi: J. Physics: Conference Series, 165 (2009) 12015.
- [2] Y. S. Ji, H. Fujii, Y. Sun, M. Maeda, K. Nakata, H. Kimura, A. Inoue, K. Nogi: Materials Transactions, 50, 6 (2009) 1300-1303.
- [3] Y. Kawamura: Mater Sci Eng, 357-377 (2004) 112.
- [4] J. Kim and Y. Kawamura: Scripta Mater, 56 (2007) 709.
- [5] H. S. Shin, Y. C. Jung: J. Intermetallics, (2010) 1-5.
- [6] Y. Kawamura, T. Shoji, Y. Ohno: J. Non Cryse solids, 317 (2003) 152-157.
- [7] D. Wang, B. L. Xiao, Z. Y. Ma and H. F. Zhang: Scripta Mater 60 (2008) 112.
- [8] 渡辺 健彦、柳沢 敦、高山 博史、溶接学会論文集 22 (2004) No1 p.141.
- [9] 福本 昌宏、椿 正己、下田 陽一朗、安井 利明、溶接学会論文集 22 (2004) No2 p.309.
- [10] 摩擦攪拌接合—FSW のすべて—, 溶接学会編, 産業出版, (2006), p 60, 162.
- [11] Rajiv S. Mishra, Murry W. Mahoney: Friction Stir Welding and Processing, TMS (2007), 38.

第 5 章 金属ガラス/純銅の異材接合

5.1 緒言

4 章では純 Al と $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスにおいて異材摩擦攪拌接合を行った。金属ガラスを前進側に純 Al は後退側に固定して、プローブを純 Al 側に挿入し、プローブが金属ガラスに 0.1mm 触れるように設定することで、欠陥のない良好な異材接合することができた。この際、攪拌部においても金属ガラスは結晶化されず、アモルファス状態を維持していた。これは、摩擦攪拌接合により Al と金属ガラスを接合した場合には温度は結晶化温度以下であるため温度制御が可能であったためである。しかし、接合中の温度が Al より高温である材料すなわち、接合温度が金属ガラスの結晶化温度を超える材料については、これまで摩擦攪拌接合による金属ガラスとの異材接合の研究報告は無く、可能性を検討する必要があると考えられる。

そこで、本章では比較的融点の高い純銅と $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスの異材摩擦攪拌接合を行なった。 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスと純銅の異材摩擦攪拌接合における実現可能性を検討し、接合部の機械的特性及び微細構造組織について調査した。

5.2 実験方法

5.2.1 接合方法

本実験では、 $55 \times 27 \times 2$ mm の $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスと純銅(1/2H)平板を突き合わせ接合した。接合ツールはショルダ径 12mm、プローブ径 4mm、プローブ長さ 2mm、へこみ角度 10° で材質は超硬合金とした。接合速度は 100mm/min、傾斜角度 3° 一定とし、ツールの回転速度を 300-500rpm の間で変化させることで接合温度を制御しながら接合を行った。純 Al の場合と同様に $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスは前進側(Advancing side)に固定、純銅は後退側(Retreating side)に固定

した^[1-2]。ツールのプローブ挿入位置は純銅側に 1.9mm ずらし、プローブの端が $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスに 0.1mm 触れるように設定した^[1]。

5.2.2 評価方法

接合方向に垂直な断面のマクロ組織観察を光学顕微鏡を用いて行った。 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスの非晶質組織を解析するため、接合方向に垂直な断面を切り出し、金属ガラス/純銅界面を微小部 X 線回折装置 (XRD, Bruer, AXS D8 DISCOVER)を用いて調査した。また、金属ガラス/純銅界面における結晶粒径分布を調べるために電子後方散乱回折(EBSP)分析を行った。EBSP 試料は ($\text{CH}_3\text{OH}:\text{HNO}_3=7:3$)液を用いて電圧 5V、液温-20℃、10~20sec の条件で電解研磨を行った。さらに、金属ガラス/純銅界面における微細構造を観察するために、TEM(HITACHI H800T)を用いて加速電圧 200kV で観察を行った。試料は FIB (HITACHI FB-2000s)を用いて作製した。機械的特性は引張試験及び硬さ試験を用いて評価した。継手全体の引張強度を測定するために、試験片を長さ 54mm、幅 5mm 板状の形状に加工した後、万能試験機(INSTRON 5500R)を用いて、引張速度 1mm/min で行った。硬さ試験は、接合方向に垂直な断面をマイクロビッカース硬度計(Akashi, AAA-501)を用いて測定を行った。測定荷重は 980.7mN とした。

5.3 実験結果及び考察

5.3.1 接合条件の依存性

Fig. 5.1 は厚さ 2mm の $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス合金/純銅を摩擦攪拌接合法を用いて異材接合した試料の表面外観写真を示している。Fig. 5.1(a)に示すように接合速度 100mm/min、回転速度 300rpm の場合は、接合表面に欠陥が観察された。これは入熱量不足で試料の温度が十分に上がらなかったため表面に欠陥が形成したと考えられる。そこで、接合速度を 100mm/min で固定し回転速度を順次上げることで入熱量不足を補うことを試みた。Fig. 5.1(b)に示すように、回転速度 400rpm の場合には欠陥が見られず良好な継手を得られた。一方、Fig. 5.1(c)に示すように回転速度 500rpm の場合には表面に大きな穴が発生した。しかしながら、ビード周辺にバリが大量に発生していることから、この表面に発生した穴は入熱不足による表面欠陥とは異なり、入熱過剰による異常流動によって材料が外部に排出されたためであると考えられる^[2]。

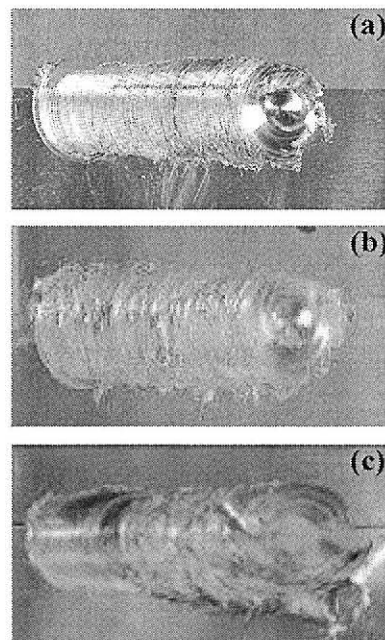


Fig. 5.1 Macroscopic overview of BMG and Cu FSW joints: (a) 300rpm, 100mm/min, (b) 400rpm, 100mm/min and (c) 500rpm, 100mm/min.

5.3.2 微細構造及び機械的特性

Fig. 5.2 は回転速度 400rpm、接合速度 100mm/min の条件で得られた継手の接合方向に垂直な断面写真を示している。Fig. 5.2 に示すように接合部断面においても大きな欠陥は観察されなかった。また、接合界面においての金属ガラスと純銅の反応層は見られなかった。しかしながら、界面近くの純銅の部分では細長い金属ガラスの粒子が観察された。これはツールの回転により金属ガラスが塑性流動し、その一部が純銅側に混入したためと考えられる。

金属ガラスと純銅の異種材料を接合する場合、プローブを界面中央に挿入すると、金属ガラスは塑性変形を起こしにくいため、プローブへの負担が大きい。しかし、プローブを主に銅側に挿入し、端が金属ガラスに 0.1mm のみ挿入される位置にオフセットすることで^[3, 4]両金属の混合及びプローブの変形を防止して欠陥のない良好な継手を得られたと考えられる。

Fig. 5.3 は $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金/純銅を回転速度 400rpm、接合速度 100mm/min で異材接合した試料の微小部 XRD 結果を示している。Fig. 5.3 に示すように接合界面の XRD 結果では、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスのアモルファスのピークと純銅のピークが観察された。また、Cu-Zr 系平衡状態図によると、Cu-Zr は多数の金属化合物を形成する系であるが^[5]、そのような金属化合物のピークは観察されず、接合界面において金属ガラスと純銅は反応しなかった。この結果から摩擦攪拌接合を用いて接合することで、金属ガラスを結晶化させず、また、界面に金属化合物も形成させずに良好な継手を得られることが明らかとなった。

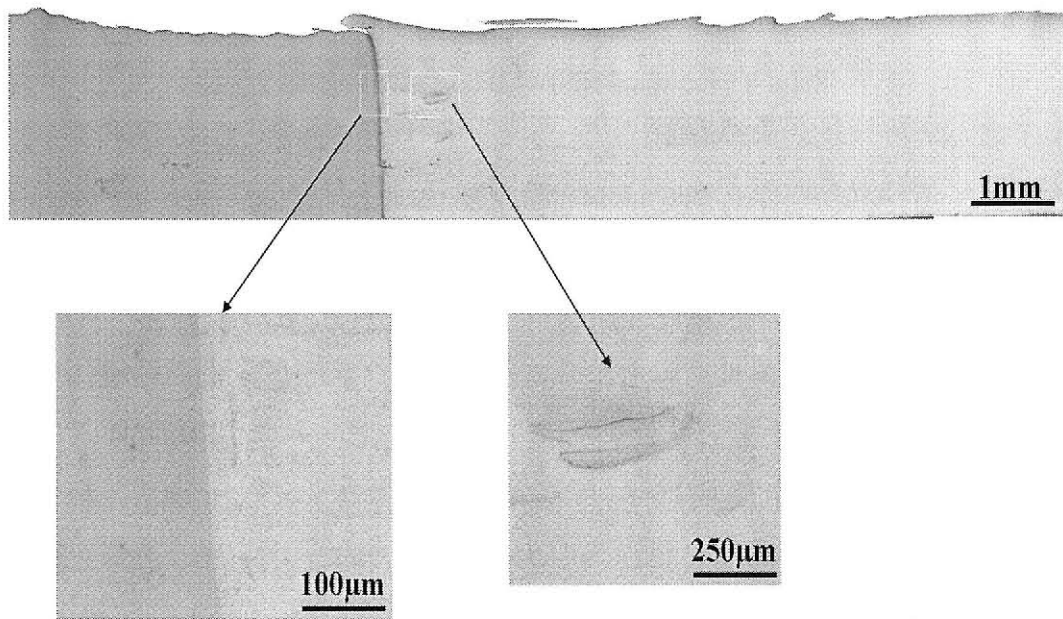


Fig. 5.2 Macrostructure of cross section of BMG and Cu FSW joints (400rpm, 100mm/min).

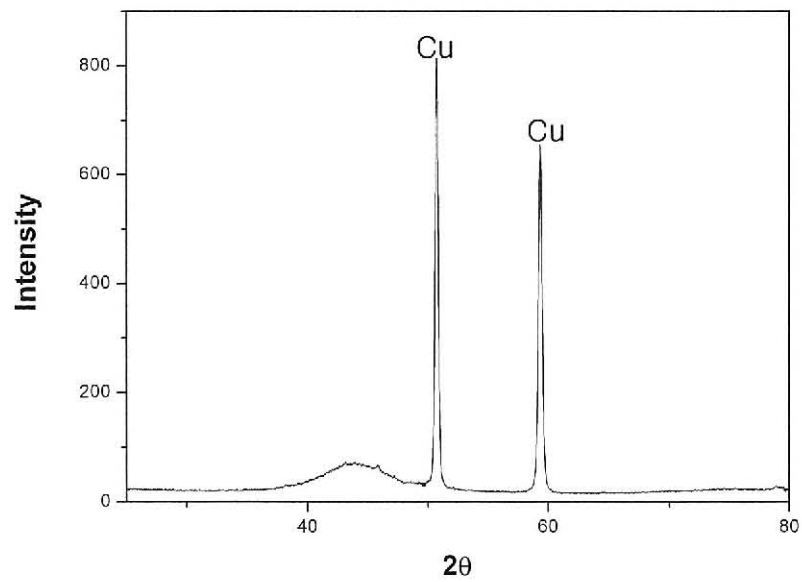


Fig. 5.3 X-ray diffraction patterns (400rpm, 100mm/min).

Fig. 5.4 に、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金/純銅を回転速度 400rpm、接合速度 100mm/min で異材接合した試料の接合界面の TEM 明視野像を示す。金属ガラス部分では金属化合物は見られず均一なアモルファス状態が維持されていることが分かる。また、金属ガラスと純銅の界面では反応層は見られなかった。銅側の攪拌部では動的再結晶に起因する等軸粒が観察された。注目すべきは、金属ガラスと純銅の界面の近くでは伸長粒と細長い金属ガラスの粒子が観察されたことである。 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金/純 Al 異種接合においても Fig. 5.5 に示すように EBSD マッピング結果でも攪拌部に比べて界面の近くの純 Al 部分では伸長粒が観察される。これは接合中に回転ツールの塑性流動により結晶金属が金属ガラスと回転ツール間に押しだされたためである。金属ガラスの粒子が細長く変形したことについては、Al との異材接合より高い温度で接合を行ったためとであると考えられる。

Fig. 5.6 は Zr 基金属ガラスと純銅の摩擦攪拌接合中の温度測定結果を示している。温度測定結果に示すように接合中の温度は結晶化温度以上であることが分かる。 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金の結晶化温度は 477°C である^[6]が、一般に金属ガラスには結晶化が起こる前にインキュベーション時間が存在する。本研究で用いた $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金の 485°C におけるインキュベーション時間は 3 分程度であり^[7]、接合時間がこのインキュベーション時間より短いため、結晶化が起こらなかったと考えられる。

Fig. 5.7 は $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金/純銅を回転速度 400rpm で異材接合した試料の接合方向に垂直な断面に硬さ試験を行った結果を示す。 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス側では元の金属ガラスの硬さを維持している。一方、純銅側では、攪拌部において硬さの減少が観察された。これは接合中の温度上昇に伴い結晶粒が粗大化し、攪拌部の硬さが減少したためと考えられる。純銅を摩擦攪拌接合した場合、攪拌部の平均硬度は 78Hv であり母材硬度 100Hv と比較して約 22%の低下を示した^[8]。本実験においても攪拌部の平均硬度は 72Hv であり母材硬度 91Hv と比較して約 21%の低下が観察されたため、強度低下は最軟部の強度低下によるものであると言える。

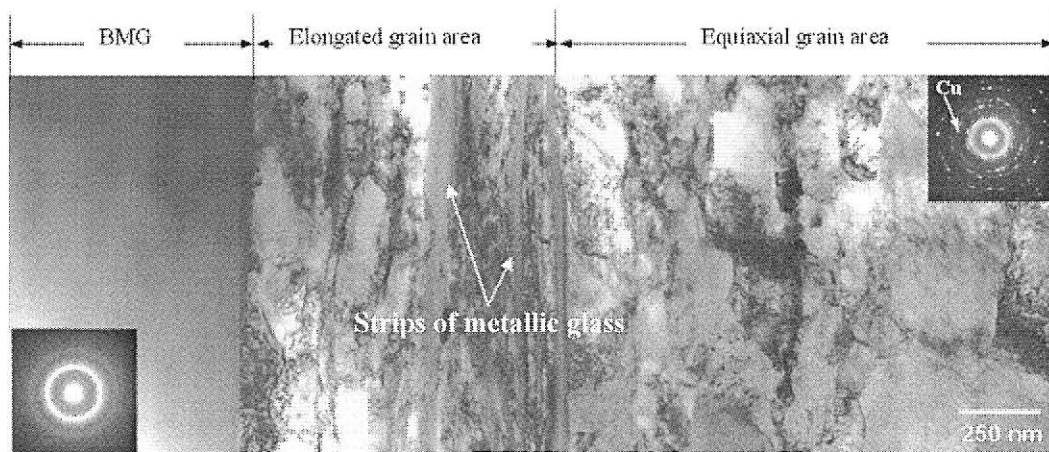


Fig. 5.4 TEM images showing the microstructural transition across the BMG/Cu interface (400rpm, 100mm/min).

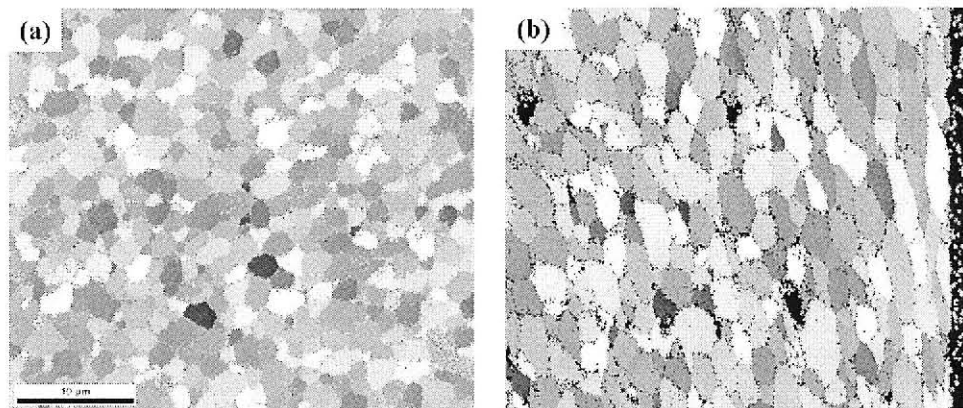


Fig. 5.5 EBSP mapping (350rpm, 100mm/min): (a) stir zone (b) BMG/Al interface.

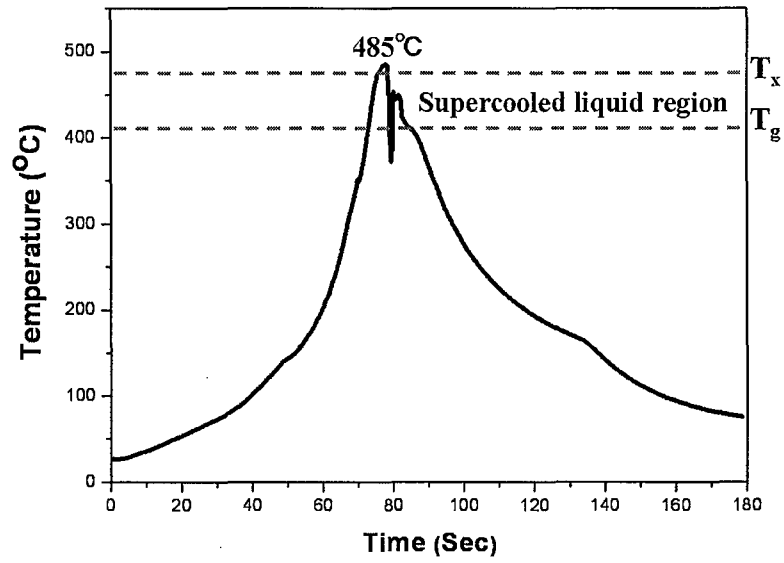


Fig. 5.6 Temperature profile of the bottom of between BMG and Cu during friction stir welding (400rpm, 100mm/min).

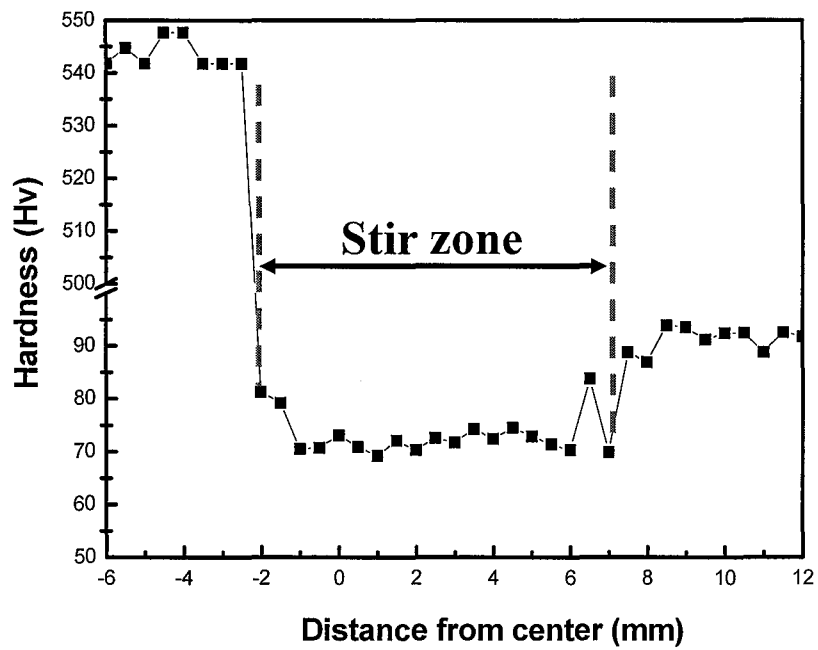


Fig. 5.7 Hardness profile in the stir zone across the BMG/Cu interface (400rpm, 100mm/min).

Fig. 5.8 は $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金/純銅を回転速度 400rpm で異材接合した試料の接合方向に垂直な断面の EBSP マッピング結果を示す。EBSP マッピング結果でも界面の近くの純銅部分では結晶粒の微細化が観察されたが、これは TEM 写真に示すように混入した金属ガラスの粒子により結晶粒の粗大化が抑制されたためである。硬さ試験結果に示すように接合界面付近の純銅部分で硬さが増加した。また、銅部分の攪拌部ではプローブの大部分を純銅側にオフセットしているため熱影響が大きく、粗大化した結晶粒が観察された。これによって Fig. 5.7 の硬さ試験結果に示すように銅側部分の攪拌部の硬さが減少した。注目すべきは金属ガラスと純銅の界面は平滑な直線的な界面ではなく、相互に材料が混合された界面を持っていることである。このことは、金属ガラスと純銅が機械的に結合されることで強固な接合界面を形成していることを示唆している。

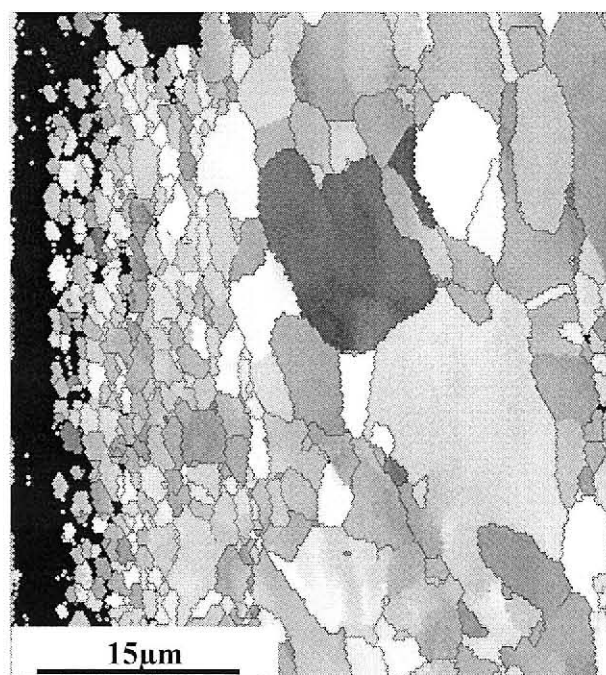


Fig. 5.8 EBSP mapping in the stir zone across the BMG/Cu interface (400rpm, 100mm/min).

Fig. 5.9 は $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス合金/純銅を異材接合した試料の引張試験後の外観を示している。破断位置は界面ではなく界面から約 1mm 程度の純銅側の攪拌部である。Fig. 5.2 の断面写真において界面から 1mm 程度の部分で細長い金属ガラスの粒子が観察されたが、この金属ガラス粒子の存在によって応力集中が生じたためこの部分から破断が開始されたと考えられる。

Fig. 5.10 は $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス合金/純銅を回転速度 400rpm、接合速度 100mm/min で異材接合した試料の引張強さ結果を示している。Fig. 5.10 に示すように金属ガラスと純銅を接合したものは 純銅の母材と比較して引張強さは 95%であった。しかし、伸びは減少した。破片となった金属ガラス粒子部分から破断が開始するため、金属ガラスは脆性となり伸びが減少したと考えられる。

Fig. 5.11 は $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス合金/純銅を異材接合した試料の引張試験後の破断面の SEM 写真を示す。SEM 写真に示すように破断面は延性破壊により得られるベインパターンが観察された。SEM 写真でも細長い金属ガラス粒子が観察された。この金属ガラス粒子の存在によって応力集中が生じたため破断が開始したと考えられる。

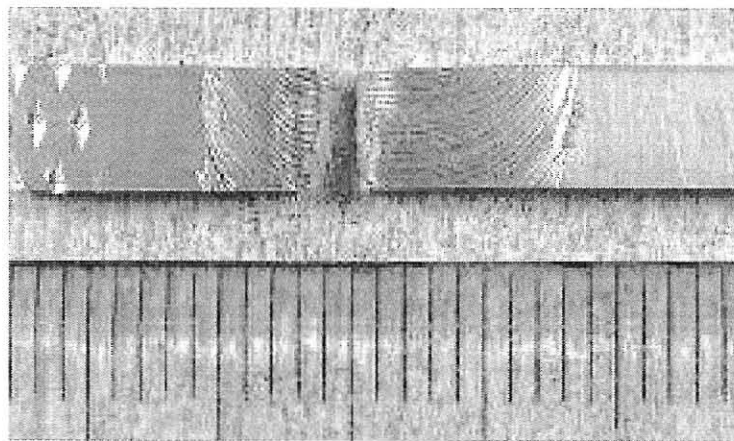


Fig. 5.9 Appearance of BMG/Cu joints after tensile test (400rpm, 100min).

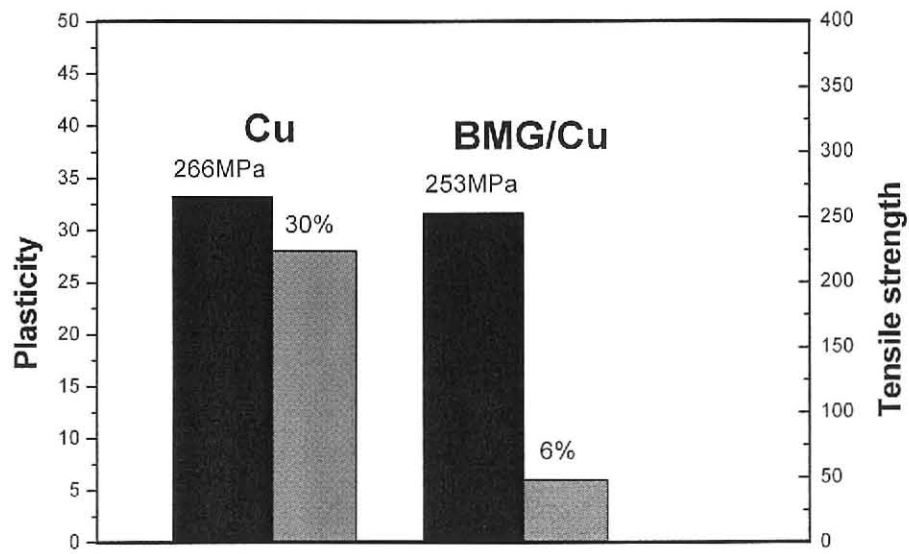


Fig. 5.10 Tensile strength of the BMG/Cu joint.

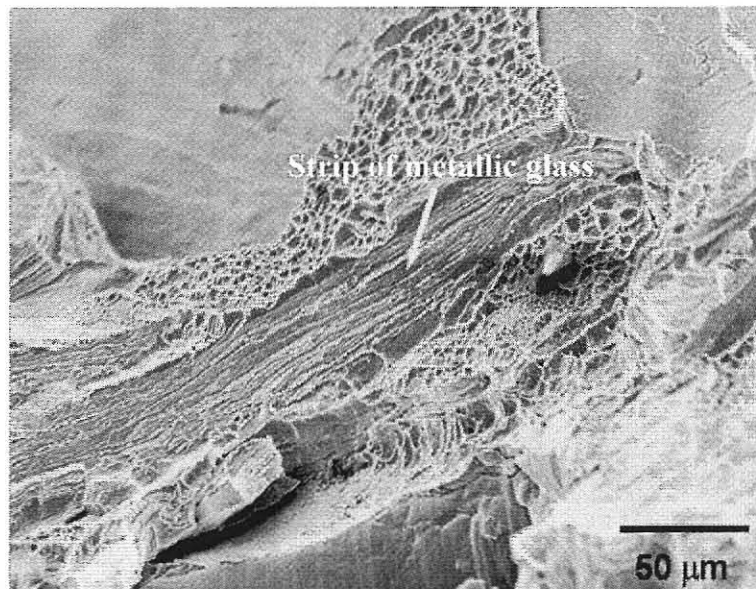


Fig. 5.11 SEM images showing the tensile fracture surface of the BMG/Cu joint (400rpm, 100mm/min).

5.4 結言

$\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス合金と純銅を摩擦攪拌接合を用いて異材接合した。得られた結果を以下にまとめる。

(1) 金属ガラスを前進側に純銅は後退側に固定し、プローブを純銅側に挿入し、0.1mm 金属ガラスにプローブが触れるように設定することで、欠陥のない、結晶化されない良好な接合をすることが可能である。

(2) 純銅側の攪拌部では動的再結晶に起因する等軸粒が観察された。金属ガラスと純銅の界面の近くでは、接合中に回転ツールの塑性流動により純銅が金属ガラスと回転ツール間に押しだされたため伸長粒と細長い金属ガラスの粒子が観察された。

(3) 硬さ試験結果では、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス側では元の金属ガラスの硬さを維持しており、純銅側では、攪拌部において硬さの減少が観察された。これは接合中の温度上昇により結晶粒が粗大化したためである。また、引張強度は、純銅母材と比較して 95%であった。

(4) Zr 基金属ガラス/純 Al 及び純銅を異種接合した場合は、接合界面の近く純 Al と Cu 側で結晶粒の微細化が観察された。これは接合中にツールの回転に伴う金属ガラスの塑性流動により、その一部が結晶金属側に混入し、金属ガラス粒子によるピン止め効果が発現するためである。これにより金属の結晶粒成長が抑制され、接合界面付近の結晶金属側では硬度が増加した。

〈第 5 章の参考文献〉

- [1] T. Watanabe, H. Takayama and A. Yanagisawa: J. Mater Proce Tech, 178 (2006,) 342.
- [2] 摩擦攪拌接合－FSW のすべて－, 溶接学会編, 産業出版, (2006), p 24.
- [3] 渡辺 健彦、柳沢 敦、高山 博史、溶接学会論文集 22 (2004) No1 p.141.
- [4] 福本 昌宏、椿 正己、下田 陽一朗、安井 利明、溶接学会論文集 22 (2004) No2 p.309.
- [5] N. H. Tariq, M. Iqbal, M. A. Shaikh, J. I. Akhter, M. Ahmad, G. Ali and Z. Q. Hu: J. Alloys and Comp, 460 (2008) 258.
- [6] Y. S Ji, H. Fujii, Y. Sun, M. Maeda, K. Nakata, H. Kimura, A. Inoue, K. Nogi: Materials Transactions, 50, 6 (2009) 1300.
- [7] Y. L. Gao, J. Shen, J. F. Sun, G. Wang, D. W. Xing, H. Z. Xian and B. D. Zhou: Mater Lette, 57 (2003) 1894.
- [8] 渡部 勝大、江上 登 正己、日本機械学会論文集 22 (2005) No5-9, p. 673.

第6章 摩擦攪拌プロセスによる Fe 基金属ガラス分散アルミニウム基複合材料の作製

6.1 緒言

最近、摩擦攪拌接合 (Friction stir welding) の原理を用いて材料の表面改質を行う、摩擦攪拌プロセス (Friction Stir Processing) に関する様々な研究が行われている。摩擦攪拌プロセスを用いることで、例えば、アルミニウム合金マトリクス中にセラミックス粒子を均一に分散させ^[1-6]、金属基複合材料の作製に成功した例や、マグネシウム合金中にフラーレン^[6, 7]や SiC^[8, 9]あるいはカーボンナノチューブ 粒子^[10]を均一に分散させ、材料表面にナノコンポジット化や攪拌部の機械的特性が向上した例などが報告されている。摩擦攪拌接合と同様に摩擦攪拌プロセスは材料の融点以下で行うプロセスであるため、基材を溶融させずにプロセス行えるといった利点を持つ。この利点に着目し本研究では、同様な手法を用いて、Fe 金属ガラス粒子を強化粒子とした複合材料の作製を試みた。ところで、Al 合金の摩擦攪拌接合あるいは摩擦攪拌接合プロセスでは温度が 400-450°C に達すると言われている^[11]。したがって、強化金属ガラス粒子のガラス転移温度^[12, 13]はこれより高い必要がある。また、粒子の状態で用いるため、酸化しにくい材料が望まれる。そこで本研究では、強化粒子として Fe 基金属ガラスを用いた。基材を純 Al(A1050-H24) とし、比較のために金属 Fe 粒子を分散させた金属複合材料の製作も試みた。

6.2 実験方法

6.2.1 接合方法

本実験では基材に、300×70×5mm の純 Al(A1050-H24)平板、添加する粒子に $\text{Fe}_{72}\text{B}_{14.4}\text{Si}_{9.6}\text{Nb}_4$ (at%)金属ガラス粉末^[14](平均粒径:45 μm)を用いた。また、比較粒子として金属 Fe 粒子(平均粒径:150 μm)を添加する場合も検討した。Fig. 6.1 に示すように A1050-H24 の突き合わせ面の両端に厚さ 2mm のプレートを挟むことで界面に 2mm の隙間を開け、そこに $\text{Fe}_{72}\text{B}_{14.4}\text{Si}_{9.6}\text{Nb}_4$ 金属ガラス粒子または純 Fe 粒子を充填した。プロセス中に粉末が飛散することを防ぐために、まずショルダのみでパスを通し、粉末上部にフタをした。その後プローブを挿入して 1 パスもしくは 2 パスの摩擦攪拌プロセスを行った。ツールはショルダ 15mm、プローブ 6mm、長さ 4.3mm で材質は SKD61 であり、ツール前進角は 3°に設定した。

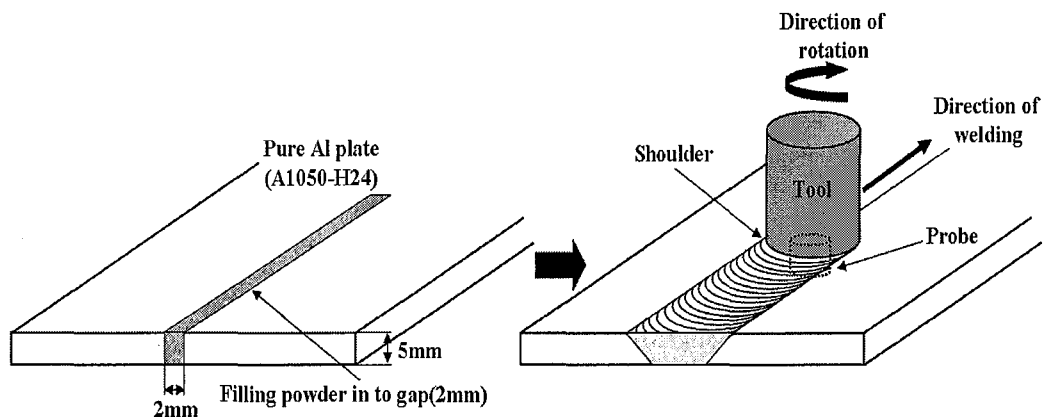


Fig. 6.1 Schematic illustration of friction stir processing.

6.2.2 評価方法

プロセス後の試料の微細構造は XRD、SEM、TEM 及び EBSP を用いて観察を行った。接合部の相同定は微小部 XRD(Bruker, AXS, D8 DISCOVER)を、FSP 方向に垂直な断面組織の観察は SEM(HITACHI, SU-70)及び TEM(HITACHI, H800T)を用いた。TEM 試料は(CH₃OH:HNO₃=7:3)溶液で液温-25℃で電解研磨し作製した。さらに、攪拌部の結晶方位及び結晶粒径分布を分析するために電子後方散乱回折(EBSP)測定を行った。EBSP 試料は研磨の後、(CH₃OH:HNO₃=7:3)溶液で電解エッチングし作製した。機械的特性はプロセス方向に垂直な断面のビッカース硬度によって評価した。測定には、ビッカース硬度試験機(Akashi, AAV 501)を用い 245.2mN の荷重で行った。

6.3 実験結果及び考察

6.3.1 Fe 基金属ガラス及び純 Fe 粒子の分散

Fig. 6.2 は回転速度 1500rpm、移動速度 100mm/min の条件のもとで (a) Fe 基金属ガラス粒子及び (b) 純 Fe 粒子を分散させた試料の攪拌部の SEM 写真を示している。摩擦攪拌プロセスを用いることで粒子を基材中に混入でき、かつ欠陥のない組織を得ることができた。金属ガラス粒子を分散させた場合、Fig. 6.2(a) 右上に示す初期の粒径及び形状がそのまま維持されていることが分かる。これは金属ガラスが高強度のためツールの攪拌によってほとんど変形や分解をしないことを示唆している。一方、Fig. 6.2(b)に示すように純 Fe 粒子を分散させた場合には、初期の粒径(150μm)よりも小さくなっており、形状も球状ではないことが分かる。さらに、Al と Fe の界面において反応層が観察された。これは、プロセス中に Al 基材と Fe 粒子が反応していることを示唆している。金属ガラス粒子の場合は、多成分で構成され原子間の引力が低く、反発力が大きいため、純 Al と金属ガラス粒子の原子間の拡散も難しい。この理由で純 Al と反応を起こすためには大きな入熱が必要と考えられる。これに対して、純 Fe 粒子は単成分であるため、純 Al 原子と純 Fe 原子の相互間の衝突数が Fe 基金属ガラス粒子より多くなり、反応速度が促進し、Al と Fe が反応したと考えられる。また、Al と

Fe は発熱反応する。Al と Fe が反応後発熱反応によって温度が上昇するため、反応速度が増加したと考えられる。

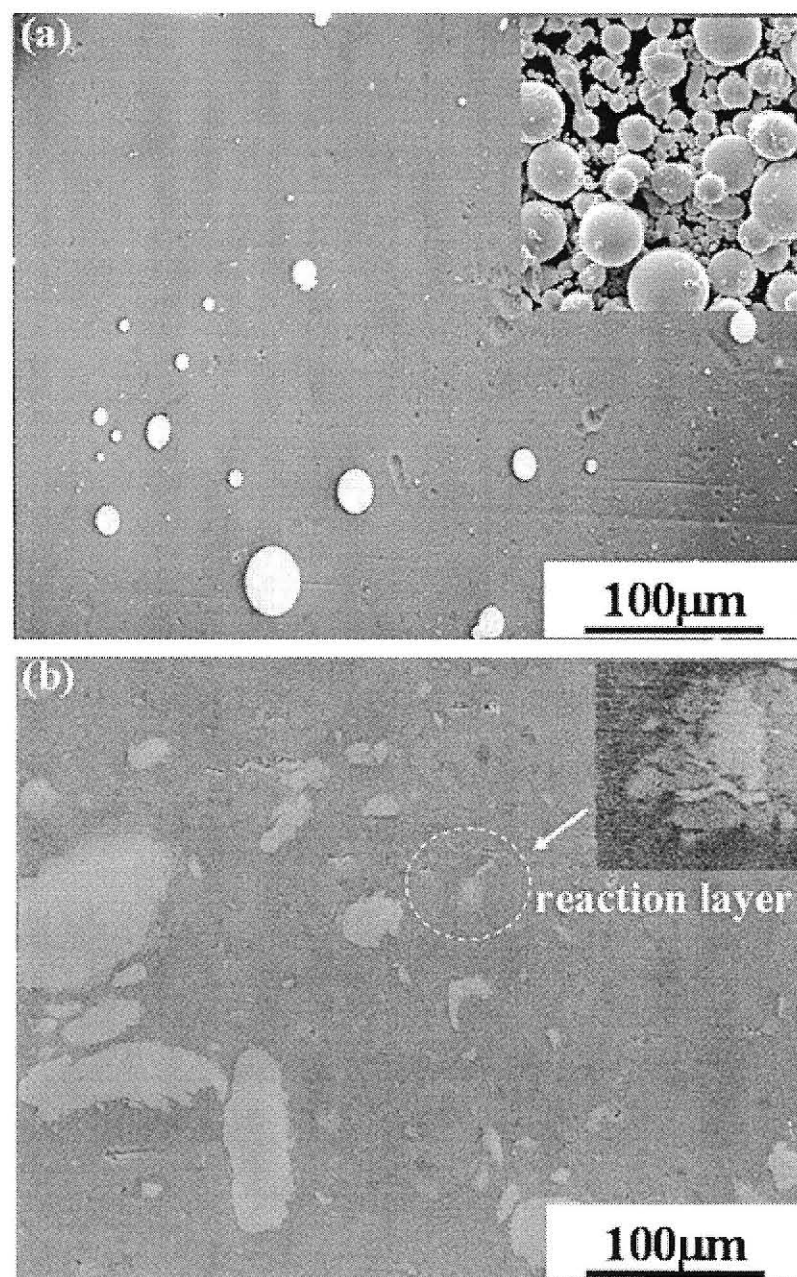


Fig. 6.2 SEM images of stir zone: (a) Fe metallic glass particles and (b) Fe particles.

そこで、攪拌部の XRD 測定を行った。Fig. 6.3 は 1500rpm、100mm/min の条件のもとで (a) Fe 基金属ガラス及び (b) 純 Fe 粒子を分散させた試料の攪拌部における XRD 測定結果を示している。得られた XRD パターンから、金属ガラス粒子を分散させた場合には、基材であるアルミニウムのピークのみが観察された。一方、純 Fe 粒子を用いた場合は $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ のピークが観察され、金属化合物が生成していることが分かる。

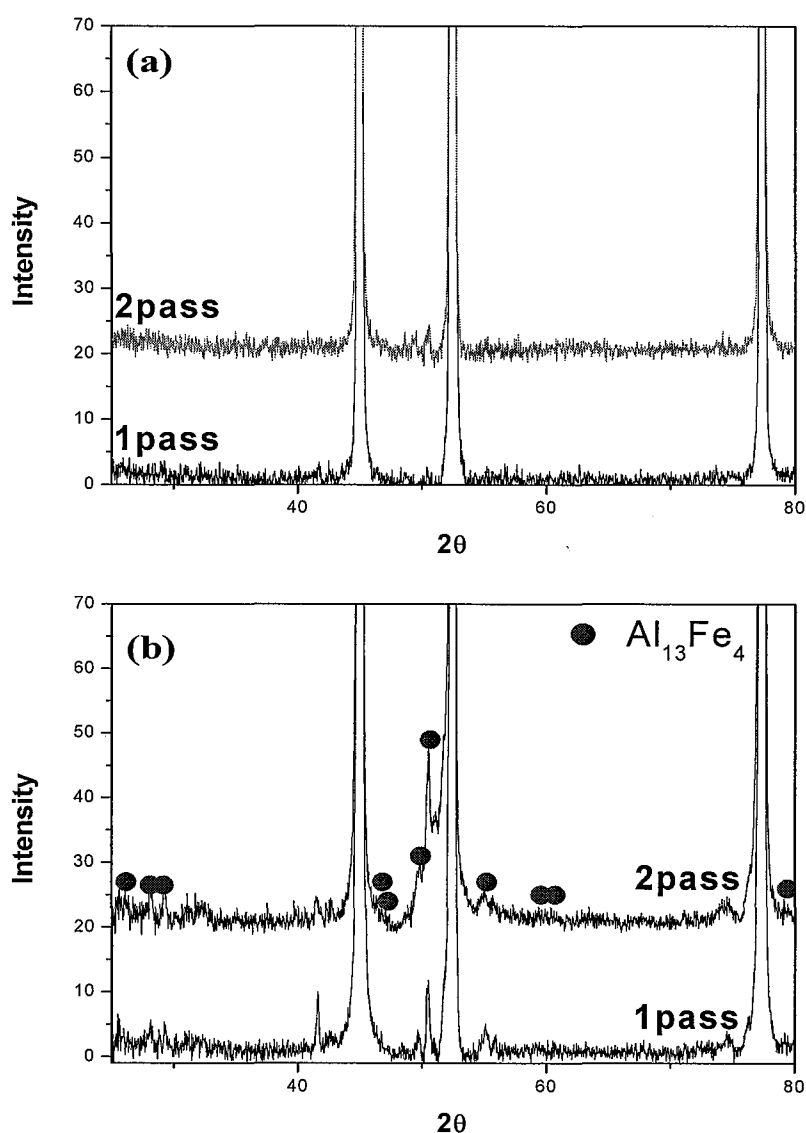


Fig. 6.3 X-ray diffraction patterns: (a) Fe metallic particles and (b) Fe particles.

6.3.2 微細構造及び機械的特性

続いて金属ガラス粒子の分散が結晶粒径に及ぼす影響を調査するためにEBSP測定を行った。Fig. 6.4は(a)通常のFSW及び(b)金属ガラス粒子を分散させた材料の攪拌部のEBSP測定から得られたOIMマップを示している。金属ガラス粒子を充填せずに接合した試料の攪拌部の平均結晶粒径が約 $33\mu\text{m}$ であるのに対し、金属ガラス粒子を分散させた攪拌部の平均結晶粒径は約 $17\mu\text{m}$ であった。これは、金属ガラスの添加に伴うピン止め効果によって、結晶粒の増大化が抑制されたためである。

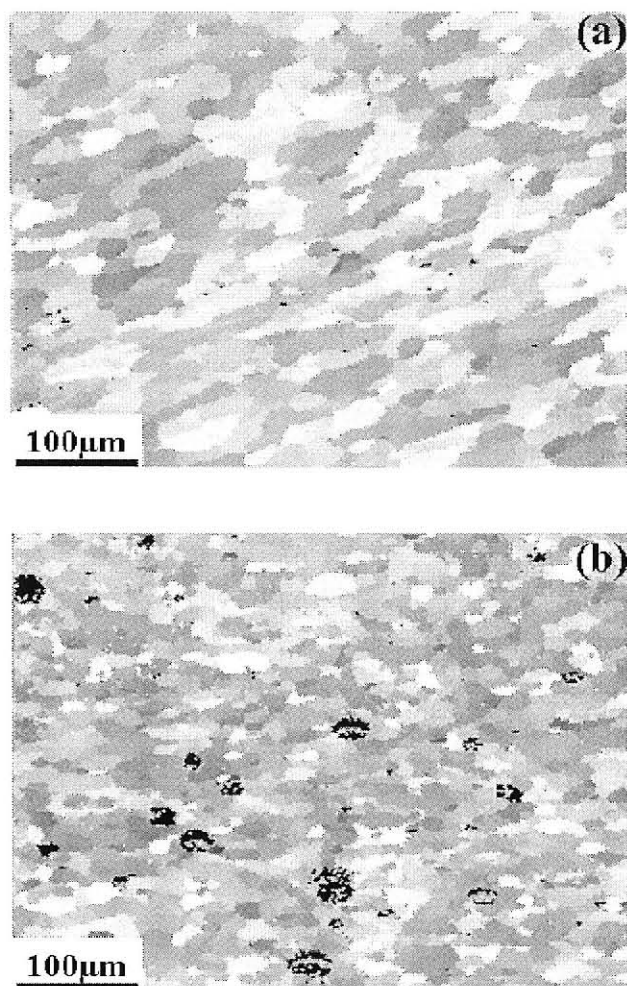


Fig. 6.4 EBSP mapping of stir zone: (a) without metallic glass particles and (b) with metallic glass particles.

Fig. 6.5 は通常の FSP を行った場合(without powder)と金属ガラス粒子を分散させた場合(with powder) のツールの移動方向に垂直な断面の硬さ分布を示す。金属ガラスの粒子を分散させた場合は通常の FSP の場合と比較して、攪拌部の硬さが若干増加する。金属ガラス粒子を分散させることでプロセス中の結晶粒粗大化が抑制されたことに対応する。

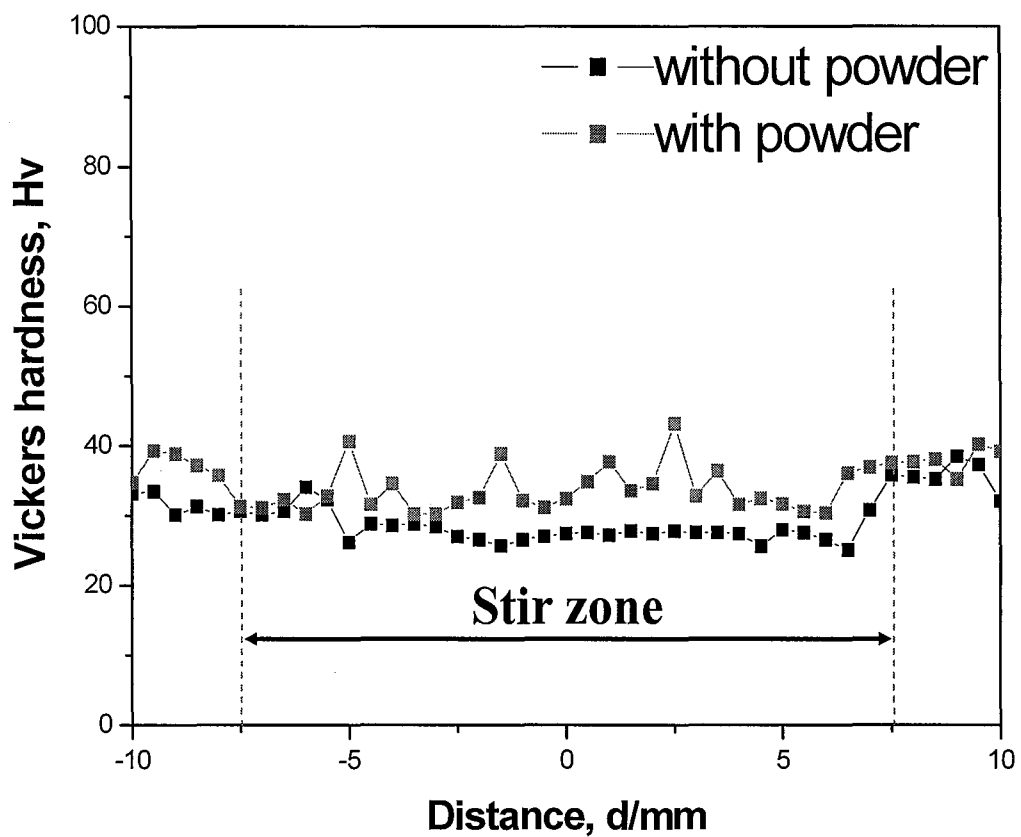


Fig. 6.5 Effect of powder addition on hardness distribution on a cross section perpendicular to the FSP direction.

6.3.3 硬さに及ぼす移動速度、パス数の影響

Fe 基金属ガラス粒子を分散した材料において、硬さに及ぼす入熱量の影響を考察するために、ツールの移動速度を変化させて実験を行った。また、添加粒子の分散性を向上させることによる硬さ向上を目的として、パス数が 2 回の実験を行った。Fig. 6.6 は Fe 基金属ガラス粒子を分散した材料において、硬さ分布に及ぼす移動速度、パス数の影響を示している。回転速度を 1500rpm で固定し、移動速度 10、25、100、400mm/min と変化させることで入熱量を変化させた。また、パス数はそれぞれの移動速度において 1 パスの場合と 2 パスの場合を検討している。金属ガラスを結晶粒の粗大化防止効果をねらって充填したのであれば、低入熱であるほど硬さの減少は抑制され、硬さが高い方から順に 400, 100, 25, 10 となるはずである。しかしながら、結果を見ると最も熱量の大きい 10mm/min の条件において攪拌部の硬さが最も向上していることが分かる。さらに攪拌部の一部において母材の硬さである 40Hv 以上の値を提示していることから、この大入熱量の条件においては結晶粒径の影響だけが硬さ分布に影響を及ぼしているとは考えにくい。さらに、注目すべき点は 10mm/min と 100mm/min の硬さ分布における違いである。100mm/min の条件は 2 パス後に硬さが減少したのに対し、10mm/min は 2 パス後に硬さが向上していることが分かる。このことにより、10mm/min においては他の条件とは異なる強化機構が働いていると考察できる。また、パス数の影響に関しては、10mm/min の条件では硬さが 2 パスによって向上したが、他の条件においては 2 パス後において硬さ分布に大きな差異は見られなかった。

続いて、純 Fe 粒子を分散させた場合においても移動速度とパス数が硬さ分布に与える影響について考察した。Fig. 6.7 は純 Fe 粒子を分散させた場合のツールの移動方向に垂直な断面の硬さ分布を示す。Fe 基金属ガラス粒子を分散させた場合と異なり、接合速度が 400, 100, 25mm/min と減少し、入熱量が増えていくにつれて硬さが増加することが分かる。また、それぞれの条件においてパス数を増加させると硬さが増加することも分かる。これらの結果から、純 Fe 粒子を分散させた場合において入熱量が大きいほど硬さが向上するという結果が得ら

れた。

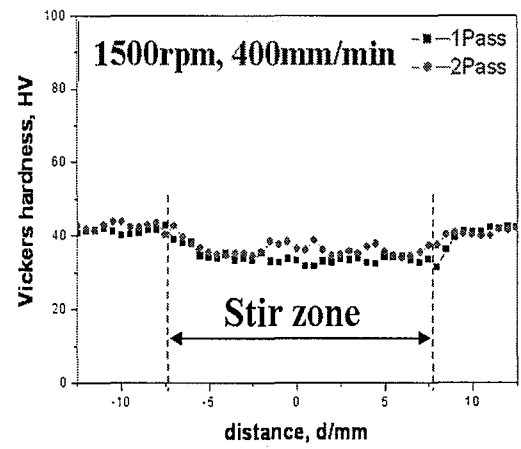
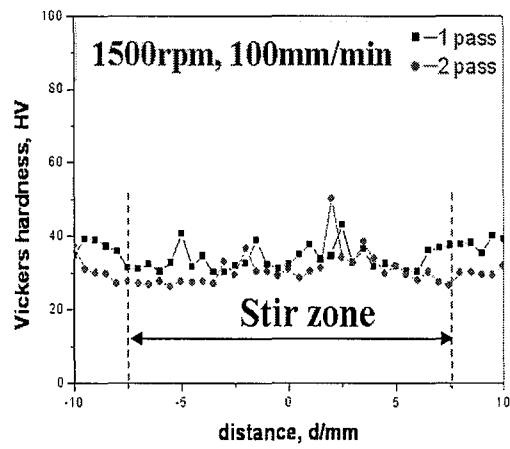
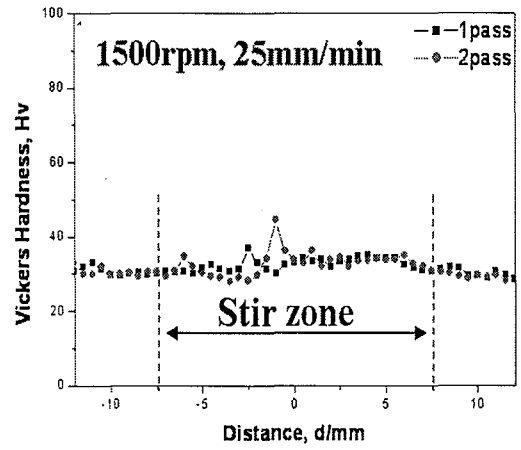
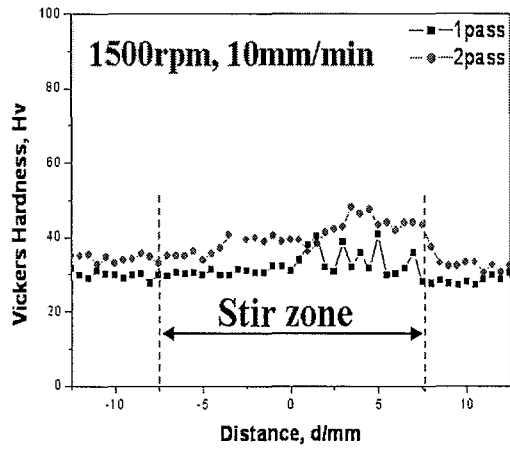


Fig. 6.6 Effects of pass number and welding speed on the hardness of Fe bulk metallic glass particles dispersed specimens.

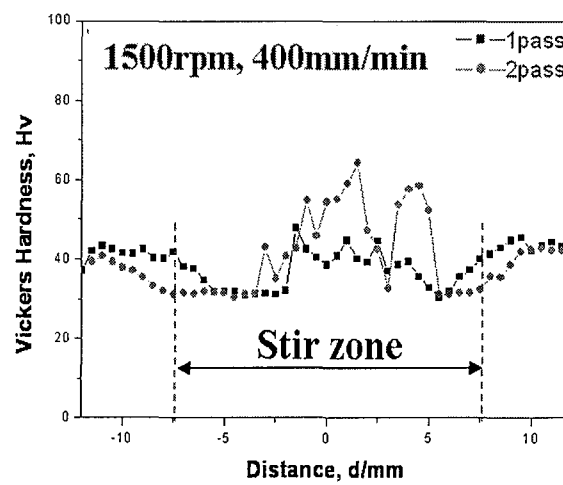
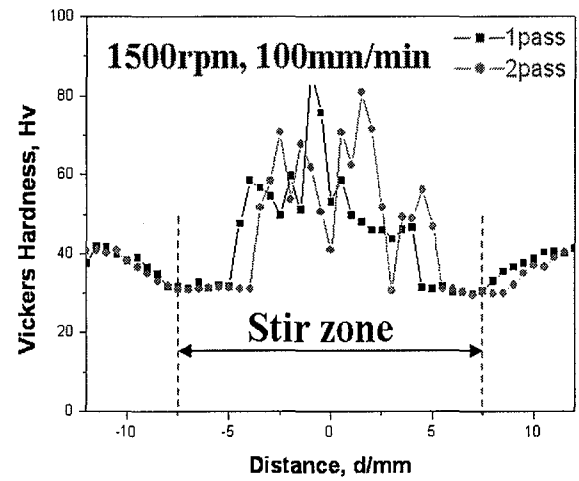
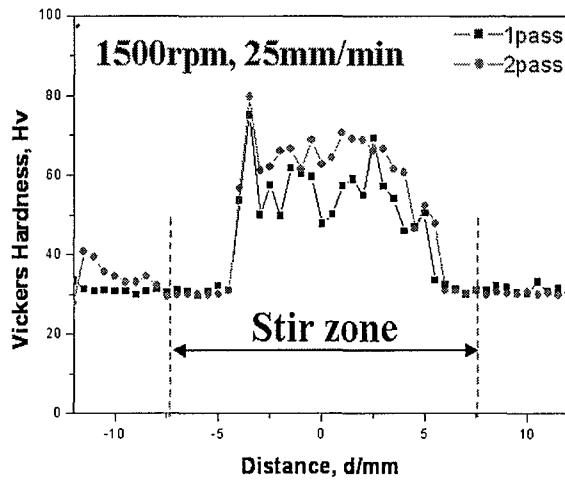


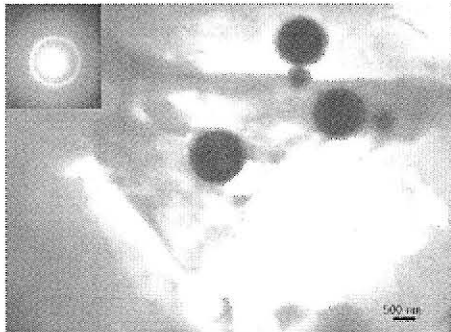
Fig. 6.7 Effects of pass number and welding speed on the hardness of Fe particles dispersed specimens.

上述した硬さ向上の要因を調査するため TEM 観察を行った。Fig. 6.8 は Fe 基金属ガラス粒子を分散した試料の攪拌部の TEM 写真を示す。移動速度が 100mm/min の 1, 2 パスの試料と、移動速度が 10mm/min の 1, 2 パスの条件の試料を観察した結果を示している。移動速度が 100mm/min の 1, 2 パスの条件においては、基材中に球状の Fe 基金属ガラス粒子が観察され、この球状の Fe 基金属ガラス粒子の SAD パターンはガラス状態を示すハローパターンを示している。一方、移動速度が 10mm/min の 1, 2 パスの条件においては、微細な析出物が観察された。したがって、移動速度が 10mm/min において攪拌部の硬さが増加した要因は析出強化によるものと考えられる。

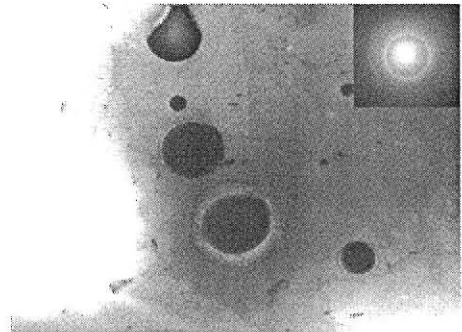
Fig. 6.9 は純 Fe 粒子を分散させた場合の攪拌部の TEM 明視野像である。入熱の大小に関わらず金属間化合物が生成し、金属ガラス粒子を添加した場合と比較して、反応性が高いことが分かる。また、パス数を増やすと、金属間化合物の生成量が増加した。これはパス数の増加によって分散性が向上するだけでなく入熱量も多くなり、Al と Fe の間の反応が促進されたためである。また、これらの化合物は 200nm と非常に小さいことから、プロセス中に砕かれて分散したものではなく、Fe がいったん Al 基地中に固溶し析出した析出物と考えるのが妥当である。このように、純 Fe 粒子を分散させた場合には、すべてのプロセス条件において析出強化によって攪拌部の硬さが向上したと考えられる。

Welding condition: 1500rpm, 100mm/min

1pass



2pass



Welding condition: 1500rpm, 10mm/min

1pass



2pass

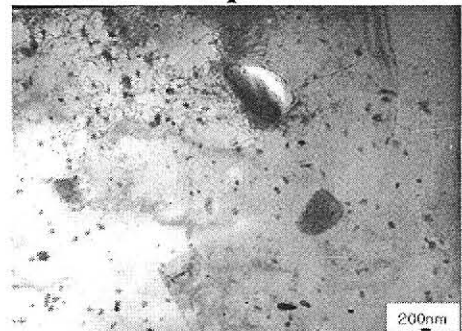
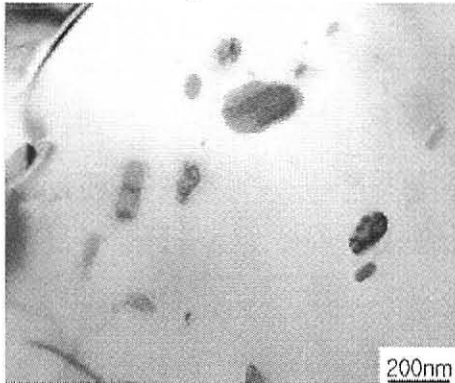


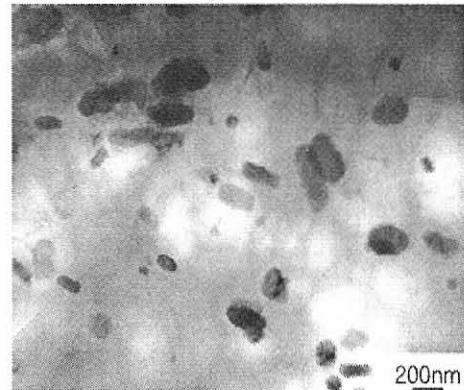
Fig. 6.8 Bright field images of stir zone of Fe metallic glass particles dispersed specimens.

Welding condition: 1500rpm, 400mm/min

1pass

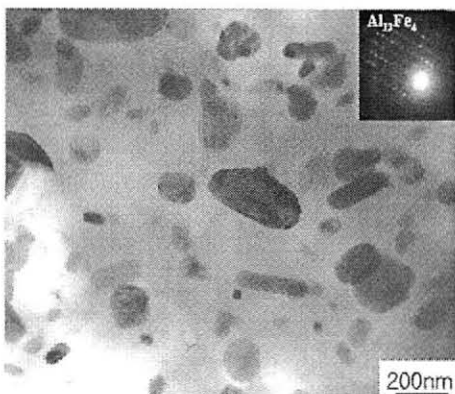


2pass



Welding condition: 1500rpm, 25mm/min

1pass



2pass

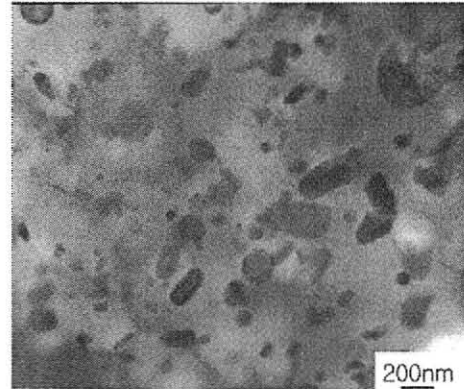


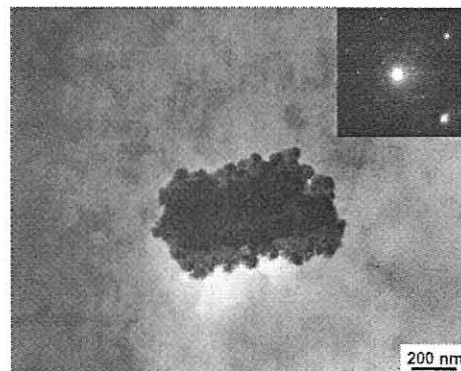
Fig. 6.9 Bright field images of stir zone of Fe particles dispersed specimens.

6.3.4 Fe 基金属ガラス及び純 Fe の粒子の固溶度

Fig. 6.10 は回転速度 1500rpm、移動速度 10mm/min で Fe 基金属ガラス粒子を分散した 1, 2 パスの試料の TEM 写真を示す。TEM 写真の 1 パスの写真に示すように純 Al と Fe 基金属ガラス粒子の界面において反応層が観察された。また、2 パスの TEM 写真の SAD パターンに示すように純 Al と Fe 基金属ガラスが反応して生成した $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ の析出物が観察された。純 Fe 粒子を添加した場合と比較して、反応性が低い、移動速度が 10mm/min の場合は入熱量が大きく、純 Al と Fe 基金属ガラスの間の反応が促進されたと考えられる。また、明視野像に示すようにパス数を増やすと、析出物の生成量が増加した。また、これらの化合物は非常に微細であることから、プロセス中に碎かれて分散したものではなく、いったん固溶し析出した析出物と考えるのが妥当である。また、2 パスの明視野像に示すように、析出物によってマトリクス(純 Al)部分の転位の移動が阻害されるため、Fig. 6.6 の硬さ結果に示すように移動速度が 10mm/min の 2 パスの試料の攪拌部の硬度が増加した。

Fig. 6.11 は純 Fe 粒子を分散した材料の接合中の温度分布を示す。移動速度が 25mm/min、すなわち入熱量が大きい場合、最高到達温度は 457°Cであった。この結果から接合中の温度は融点以下で接合が行われていることが分かる。Fig. 6.12 は Al-Fe 状態図を示す。Al-Fe 状態図による 457°C程度の温度では Al 中への Fe の固溶度はほとんどない。それにもかかわらず、Fe 粒子がいったん Al 基地中に固溶し析出物が形成されたことは析出と再結晶が共に起こる FSP 特有の現象であることを示唆しており^[15]、非常に興味深い。FSW はプロセス中に塑性変形を伴うため、Al 基材の転位密度が増加し、転位に Fe 原子が偏析することによって固溶度が増加する可能性がある。また、転位が高速拡散経路となるため Fe 原子は優先的に転位拡散を行い、拡散距離が増加すること、均一な析出のためには、重要なファクターと考えられる。このように、FSW 中の平衡固溶度、拡散距離の増加が Al-Fe 系においても析出強化を可能にしたと考えられる。

1 pass



2 pass

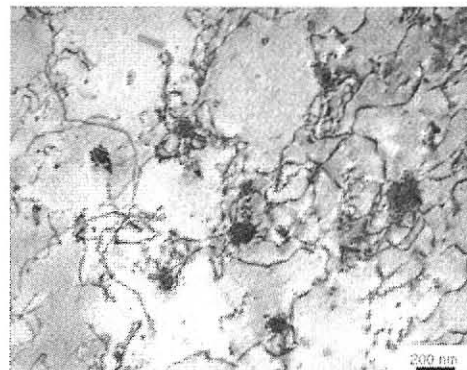
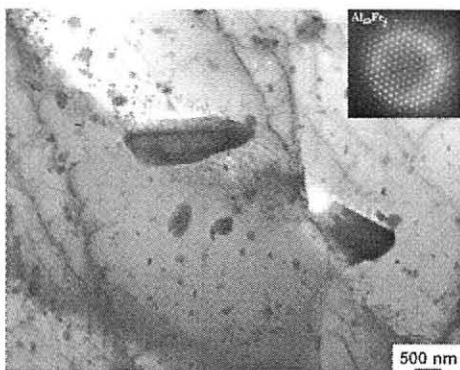


Fig. 6.10 Bright field images of stir zone of Fe metallic glass particles dispersed specimen (1500rpm, 10mm/min).

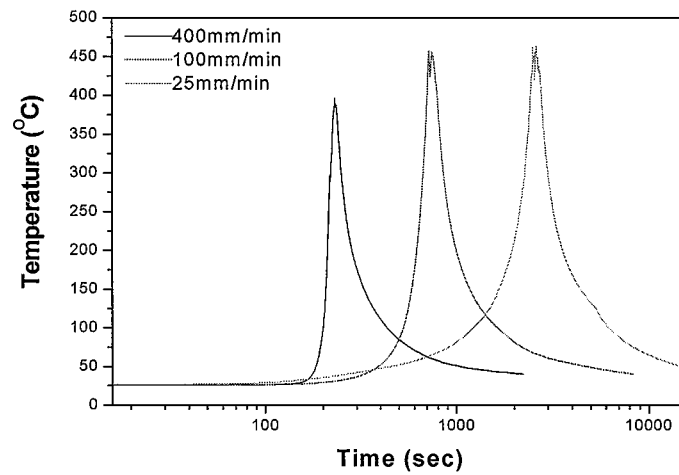


Fig. 6.11 Temperature profiles at specimen bottom during welding.

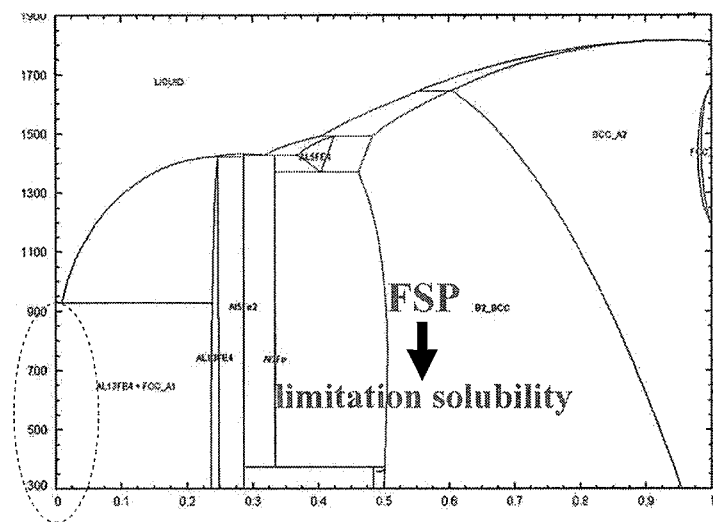


Fig. 6.12 Al-Fe phase diagram.

6.4 結言

摩擦攪拌プロセスを用いて Fe 基金属ガラス及び純 Fe 粒子を純 Al 板中に分散し、部分複合化を行うことを検討した。得られた結果は以下のようにまとめられる。

(1) 摩擦攪拌プロセスを用いて、純 Al 中に Fe 基金属ガラスや純 Fe 粒子を分散させ、部分複合化をすることが可能である。

(2) Fe 基金属ガラス粒子を純 Al 中に分散させた場合は、結晶粒の粗大化は抑制されるが、硬度に及ぼす影響は小さい。ただし、移動速度を 10mm/min と低下させ、入熱量を増加させた場合、純 Al と Fe 基金属ガラス粒子が反応し、生成した析出物により攪拌部の機械的特性が向上する。

(3) 純 Fe 粒子を純 Al 中に分散させた場合は、Fe 基金属ガラス粒子を分散させた場合と異なり、接合速度が 400, 100, 25mm/min と減少し入熱量が増えていくにつれて硬さが増加する。また、それぞれの条件においてパス数を増加させると硬さが増加する。それは、Al-Fe 系の平衡状態図上では Al 中への Fe の固溶度はほとんどないにもかかわらず、Fe 粒子がいったん Al 基地中に固溶し析出物 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ が析出することによって強化されたためである。

〈第 6 章の参考文献〉

- [1] R. S. Mishra, Z. Y. Ma, I. Charit: Mater. Sci. Eng A 341 (2003) 307.
- [2] C. M. Hu, C.M Lai, X. H. Du, N. J. Ho, J. C. Huang: Scripta. Mater 59 (2008) 1163.
- [3] A. S. Zarghani, S. F. Kashani, A. Z. Hanzaki: Mater. Sci. Eng A 500 (2009) 84.
- [4] W. Wang, Q. Y. Shi, P. Liu, H. K. Li, T. Li: J. Mater. Proc. Tech 209 (2009) 2099.
- [5] G. J. Fernandez, L. E. Murr: Mater. Chhra 52 (2004) 65.
- [6] Y. Morisada, H. Fujii: J. Japan. Inst. Light. Met 57 11 (2007) 524.
- [7] Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka, M. Fukusumi: Scripta. Mater 55 (2006) 1067.
- [8] Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka, M. Fukusumi: Mater. Sci. Eng A 433 (2006) 50.
- [9] Y. Morisada, H. Fujii: J. Japan. Weld. Soci 76 (2007) 176.
- [10] Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka, M Fukusumi: Mater. Sci. Eng A 419 (2006) 344.
- [11] Rajiv S. Mishra, Murry W. Mahoney: Friction Stir Welding and Processing, TMS (2007), 38.
- [12] W. H. Wang, C. Dong, C. H. Shek: Mater. Sci. Eng R 44 (2004) 45.
- [13] R. Nowosielski, R. Babilas, S. Griner, G. Dercz, A. Hanc: J. Achiev. Mater. Manu. Eng. 34 (2009) 15.
- [14] A. Inoue : New Functional Matreials, Fundamentals of Metallic Glasses and their Applications to Industry, Techno System (2009), P 322.
- [15] K. Nagahama, I. Miki: J. Japan. Inst. Light. Met 20 (1970) 137.

第 7 章 総括

本研究では、次世代材料として注目されている Zr 基金属ガラスを、摩擦攪拌接合法を用いてガラス転移温度以上、結晶化温度以下に制御しながら接合することで安定的に接合する手法を確立することを目的とした。また、金属ガラスの接合適用範囲を広くするため、純 Al/金属ガラス及び純銅/金属ガラスの異種材料の接合、さらには、純 Al 基材中に純 Fe 基金属ガラスや純 Fe 粒子を分散させた金属基複合材料の製作を試みた。本研究で得られた成果は各章に要約しているが、ここでは主なる知見を以下に総括する。

第 1 章は、緒論であり、本研究の背景、および研究目的について述べた。

第 2 章では、摩擦攪拌接合の原理、特徴についてまとめた上で、金属ガラスの定義と特性及び金属ガラスの接合に関する既存の研究報告例を分析し、研究の現状把握および問題点の指摘を行い、金属ガラスの摩擦攪拌接合に関する系統的な研究の必要性を取り上げた。

第 3 章では、接合ツールの形状を改良することにより、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラス平板の摩擦攪拌接合に関して、接合温度をガラス転移温度以上、結晶化温度以下に制御しながら接合し、接合した試料の機械的特性及び接合部の結晶化挙動について詳細に調査した。得られた成果を要約すると以下ようになる。

- (1) 摩擦攪拌接合を用いて $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスを回転速度と接合速度を変化させることでガラス転位温度以上、結晶化温度以下で接合することが可能である。
- (2) バリの発生を小さくするために通常より大きいショルダ径のツールを用いるとともに、ショルダのへこみ角度 10° を 3° と小さくすることで過剰な熱の発生を抑制した。

(3) 板厚を増加させると、接合に必要な入熱量が増加し、接合可能範囲が狭くなるが、厚さ 2mm までの板材の突き合わせ接合が可能であることを確認した。この時、接合部においてもアモルファス状態と元来の機械的特性が維持されている。

(4) $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラスの継手界面に Zr 量が多く、変形能の高い金属ガラスをインサート材として入れて突き合わせ接合する場合、安定的な接合を行うためには、被接合材のガラス転移温度差及び常温での塑性変形差が小さいインサート材を用いることが必要である。

第 4 章では、純 Al と Zr 基金属ガラスを用いて、異材摩擦攪拌接合の可能性を検討し、異材接合部の機械的特性及び形成組織について調査した。得られた成果を要約すると以下のようになる。

(1) 金属ガラスを前進側に純 Al は後退側に固定して、プローブを純 Al 側に挿入し、金属ガラスに 0.1mm プローブが触れるように設置することで、金属ガラスが結晶化されず、欠陥のない良好な接合することが可能である。

(2) XRD, DSC, TEM の結果から、純 Al と金属ガラスは反応せず、金属ガラスが結晶化していないという結論が得られ、結晶化温度以下で接合が行われたと考えられる。

(3) 最適条件では、引張強度が Al 母材と比較して 91%の強度が得られた。純 Al の場合は 1050-H24 材は加工材であり、熱影響部の結晶粒粗大化により引張強度が減少する。

(4) 回転速度が大きい(400rpm)場合は、ツールの回転に伴う金属ガラスの塑性流動により、その一部が純 Al 側に混入し、ピン止め効果が発現した。その結果、純 Al の結晶粒成長が抑制され、接合界面の純 Al 側で硬度が増加した。

第 5 章では、金属ガラスの異種接合範囲を広くするため、純銅と Zr 基金属ガラスにおい

て摩擦攪拌接合の可能性を検討し、異材接合部の微細構造及び結晶化挙動について詳細に調査した。得られた成果を要約すると以下のようになる。

(1) 金属ガラスを前進側に純銅は後退側に固定し、プローブを純銅側に挿入し、金属ガラスに 0.1mm プローブが触れるように設置することで、金属ガラスが結晶化されず、欠陥のない良好な接合することが可能である。

(2) 純銅側の攪拌部では動的再結晶に起因する等軸粒が観察された。金属ガラスと純銅の界面の近くでは、接合中にツールの回転により金属ガラスが塑性流動し、金属ガラスと純銅が回転ツール間に押し込まれたため伸長粒と細長い金属ガラスの粒子が観察された。

(3) 硬さ試験結果では、 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス側では元の金属ガラスの硬さを維持しており、純銅側では、攪拌部において硬さの減少が観察された。これは接合中の温度上昇により結晶粒が粗大化したためである。引張強度は、純銅母材と比較して 95%であった。

第 6 章では、摩擦攪拌プロセス法を用い、基材を純 Al とし、接合界面に Fe 基金属ガラスや純 Fe 粒子を挿入し分散させることにより、金属基複合材料の製作の可能性を検討した。また、その機械的特性に及ぼす移動速度、パス数の影響を調査した。得られた成果を要約すると以下のようになる。

(1) 摩擦攪拌プロセスを用いて、純 Al 中に Fe 基金属ガラスや純 Fe 粒子を分散させ、部分複合化することが可能である。

(2) Fe 基金属ガラス粒子を純 Al 中に分散させた場合は、結晶粒の粗大化は抑制されるが、硬度に及ぼす影響は小さい。ただし、移動速度が 10mm/min と低下させ、入熱量を増加させた場合には、純 Al と Fe 基金属ガラス粒子が反応し、生成した析出物により攪拌部の機械的特性が向上する。

(3) 純 Fe 粒子を純 Al 中に分散させた場合は、Fe 基金属ガラス粒子を分散させた場合と異なり、

接合速度が 400, 100, 25mm/min と減少し、入熱量が増えていくにつれて硬さ増加する。また、それぞれの条件においてパス数を増加させると硬さが増加する。それは、Al-Fe 系では平衡状態で Al 中への Fe の固溶度はほとんどないにもかかわらず、Fe 粒子がいったん Al 基地中に固溶し析出物 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ が析出することによって強化されたためである。

第 7 章では、本研究で得られた主な結果について総括した。

研究業績

雑誌掲載論文

- [1] 池英洙、藤井英俊、稻田孝治、孫玉峰、横山嘉彦、木村久道、井上明久、“摩擦攪拌プロセスによる Fe 基金属ガラス分散アルミニウム基複合材料の作製”、日本金属学会誌、投稿中
- [2] Yufeng Sun, Young Su Ji, Hidetoshi Fujii, Kazuhiro Nakata, Kiyoshi Nogi, “Microstructure and mechanical properties of friction stir welded joint of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass with pure copper”, Materials Science and Engineering A, 527 (2010) 3427.
- [3] Y. S. Ji, H. Fujii, M. Maeda, K. Nakata, H. Kimura, A. Inoue, K. Nogi, “Friction Stir Welding of Zr-based bulk metallic glass”, Journal of Physics: Conference Series, 165 (2009) 12015.
- [4] Young Su Ji, Hidetoshi Fujii, Yufeng Sun, Masakatsu Maeda, Kazuhiro Nakata, Hisamichi Kimura, Akihisa Inoue, Kiyoshi Nogi, “Friction Stir Welding of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ Bulk Metallic Glass”, Materials Transactions, 50, 6 (2009) 1300.
- [5] J Lobos, S Suzuki, H Nakajima, Y S Ji, H.Fujii, D Terada, N Tsuji, “Structure change and improvement of the mechanical properties of lotus-type porous copper by wire-brushing”, Journal of Physics: Conference Series 165 (2009) 12070.
- [6] Koji Inada, Hidetoshi Fujii, Young Su Ji, Yoshiaki Morisada, Kiyoshi Nogi, “Design of joint Properties by Friction Powder Processing”, Mater. Sci. Forum, 638-642 (2010) 2058.
- [7] K. Inada, H. Fujii, Y. S. Ji, Y. F. Sun and Y. Morisada, “Effect of gap on FSW joint formation and development of friction powder processing”, Science and Technology of Welding and Joining, 15, 2 (2010) 131.

学会発表

- [1] H. Fujii, K. Inada, Y. S. Ji, Y. F. Sun, “Development of friction stir powder processing (FSPP) for prevention of defect formation and control of mechanical properties”, The 8th international Friction Stir Welding Symposium, Timmendorfer Strand, Germany, (2010.05.18-2010.05.20)
- [2] Y. Sun, Y. S. Ji, H. Fujii, K. Nakata, “Microstructure and mechanical properties of friction stir welded joint of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ bulk metallic glass with pure copper”, The 8th international Friction Stir Welding Symposium, Timmendorfer Strand, Germany, (2010.05.18-2010.05.20)
- [3] 池 英洙、藤井 英俊、孫 玉峰、稻田 孝治、中田 一博、野城 清、横山 嘉彦、木村 久道、井上 明久、“摩擦攪拌接合によるZr基金属ガラス/純Alの異材接合”、(社)溶接学会 平成22年度春期全国大会, 東京、(2010.04.20-2010.04.22)
- [4] 藤井 英俊、稻田 孝治、孫 玉峰、池 英洙、森貞 好昭、“摩擦攪拌接合時のギャップの影響と摩擦攪拌粉末プロセス(FSPP)による継手特性の向上”、(社)溶接学会 平成21年度春期全国大会, 東京、(2010.04.20-2010.04.22)
- [5] 稻田 孝治、藤井 英俊、池 英洙、孫 玉峰、野城 清、森貞 好昭、“摩擦粉末プロセスによる部分析出強化アルミニウム合金の作製”、(社)高温学会 平成21年度秋季総合学術講演会、大阪 (2009.12.07)
- [6] Young Su Ji, Hidetoshi Fujii, Koji Inada, Kazuhiro Nakata, Hisamichi Kimura, Akihisa Inoue, Kiyoshi Nogi, “Fabrication of Fe Based Metallic Glass Particles Reinforced Al Based Composite Materials by Friction Stir Processing”, The Third International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, and Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials (ICCCI 2009), Kurashiki, Japan (2009.09.06-2009.09.09)
- [7] Koji Inada, Hidetoshi Fujii, Young Su Ji, Yoshiaki Morisada, Kiyoshi Nogi, “Control of Joint Properties by Friction Powder Processing”, The Third International Conference

on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, and Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials (ICCCI 2009), Kurashiki, Japan (2009.09.06-2009.09.09)

[8] 池 英洙、孫 玉峰、藤井 英俊、稻田 孝治、中田 一博、野城 清、横山 嘉彦、木村 久道、井上 明久“摩擦攪拌接合による過冷却液体領域での金属ガラス／金属ガラスおよび金属ガラス／銅の接合”、(社) 溶接学会 平成21年度秋季全国大会、徳島、(2009.09.09-2009.09.11)

[9] 稻田 孝治、藤井 英俊、池 英洙、孫 玉峰、森貞 好昭、“摩擦粉末プロセスにおける添加金属粉末の影響”、(社) 溶接学会 平成21年度秋季全国大会、徳島、(2009.09.09-2009.09.11)

[10] Koji Inada, Hidetoshi Fujii, Young Su Ji, Yoshiaki Morisada, Kiyoshi Nogi, “Design of joint Properties by Friction Powder Processing”, Thermec'2009, Berlin, Germany (2009.08.25-2009.08.29)

[11] 池 英洙、藤井 英俊、稻田 孝治、中田 一博、野城 清、木村 久道、井上 明久、“摩擦攪拌プロセスによるFe基金属ガラス粒子分散アルミニウム基複合材料の作製”、(社) 溶接学会 平成21年度春期全国大会、東京、(2009.04.22-2009.04.24)

[12] 稻田 孝治、藤井 英俊、池 英洙、森貞 好昭、野城 清、“摩擦攪拌接合による継手特性の制御”、(社) 溶接学会 平成21年度春期全国大会、東京、(2009.04.22-2009.04.24)

[13] Young Su Ji, Hidetoshi Fujii, Yufeng Sun, Masakatsu Maeda, Kazuhiro Nakata, Hisamichi Kimura, Akihisa Inoue, Kiyoshi Nogi, “Friction Stir Welding of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ Bulk Metallic Glass”, The IUMRS International Conference in Asia 2008, Nagoya, Japan, (2008.12.09-2008.12.13)

[14] Y. S. Ji, H. Fujii, K. Nakata, H. Kimura, A. Inoue, K. Nogi, “Friction Stir Welding of Zr-based bulk metallic glass” International Conference on Advanced Structural and Functional Materials Design, 2008, Osaka, (2008.11.10-2008.11.12)

- [15] J Lobos, S Suzuki, H Hakajima, Y S Ji, H.Fujii, D Terada, N Tsuji, “Structure change and improvement of the mechanical properties of lotus-type porous copper by wire-brushing”, International Conference on Advanced Structural and Functional Materials Design, 2008, Osaka, (2008.11.10-2008.11.12)
- [16] 池 英洙、藤井 英俊、中田 一博、野城 清、木村 久道、井上 明久、
“ $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスの摩擦攪拌接合”、（社）溶接学会 平成20年度秋期
全国大会、北九州、(2008.09.10-2008.09.12)
- [17] J. Lobos, S. Suzuki, H. Nakajima, Y. S. Ji, H. Fujii, D. Terada, N. Tsuji,
“Improvement of the Mechanical Properties of Lotus-type Porous Copper Wire-Brushin
g”、（社）日本金属学会2008年秋期大会、熊本、(2008.09.23-2008.09.25)

謝辞

本研究は大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻の大学院生として行なった研究活動での成果である。この間、研究活動の遂行及び本論文の作成にあたり熱心にご指導ご鞭撻を賜った大阪大学接合科学研究所 藤井英俊教授に心より感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたってご多忙中にもかかわらず有益なご教授とご校閲を賜りました。大阪大学工学研究科 掛下知行教授、大阪大学接合科学研究所 中田一博教授に深く御礼を申し上げます。

研究活動を行う上で素晴らしい環境を提供してくださいました大阪大学接合科学研究所 野城清名誉教授に心より御礼を申し上げます。

本研究において金属ガラスについて多くの有益なご助言を頂いた東北大学 横山嘉彦 准教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり多大なご協力、ご指導いただいた大阪大学接合科学研究所 釜井正善技術専門職員、松本大平博士、孫玉峰博士、Peter ZIFCAK 博士及び石川武博士に厚く御礼を申し上げます。

実験を進めるためのサポート及び本論文を作成するためにご協力頂いた大阪大学接合科学研究所藤井研究室の鄭永東氏、稻田孝治氏、岩田佳朗氏、今川浩一氏、吉原幸秀氏に深く御礼を申し上げます。

研究生活を過ごす上でご協力頂いた 堀江登志子氏、今野希歩子氏、角倉真輝氏、宮澤 智明氏、平田優一氏、廣瀬駿氏、池川隆史氏、小西佳郎氏、藤内洋志氏、上原勝也氏、池田将人氏、洪尚墳氏、稲垣史紀氏、西本遼氏、橋倉弘樹氏、阿尾泰宏氏、北村健太氏、西田裕亮氏、Mostafa MOUSAVIZADE 氏、陳娟氏、呉碩氏、倪旭坤氏に深く感謝いたします。

これ以外に様々な面で協力頂いた大阪大学接合科学研究所、大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻および 21 世紀 COE プログラムの関係者の皆さんに深く御礼を申し上げます。

また、いつも背後からあらゆる面で支えてくれた父、母及び弟に心より感謝

の意を表します。特に、私を信じて待ってくれた妻に、今まで恥ずかしくて言葉にできませんでしたが、愛情を込めてありがとうと言いたいです。

最後に、繰り返しになりますがいろいろといたらない私を今まで導いてくださり、ご指導いただいた大阪大学接合科学研究所 藤井英俊教授にもう一度心より感謝の意を表します。

