Cu 薄膜溶着 Cu-Zr 系金属ガラスの開発とはんだぬれ性

Development of Cu Clad Cu-Zr Based Metallic Glass and Its Solderability

寺島 岳史*・木村 久道**・井上 明久***

Takeshi TERAJIMA, Hisamichi KIMURA and Akihisa INOUE

(Received January 28, 2011)

Soldering is a candidate technique for joining metallic glasses. It can be processed far below the crystallization temperatures of the various metallic glasses so that there is no possibility of crystallization. However, wettability of Cu-Zr based metallic glass by Pb free solder is poor because a strong surface oxide film interferes direct contact between them. To overcome the problem, Cu thin film clad metallic glass was developed. It was preliminary produced by casting a melt of $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ pre-alloy into Cu mold cavity, inside which Cu thin film with 2 mm in thickness was set on the wall. $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ metallic glass, whose surface Cu thin film was welded to, was successfully produced. From the microstructure analyses, it was found that reaction layer was formed at the interface between Cu and $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ metallic glass, however, there was no oxide in the Cu clad layer. Solderability to the metallic glass was drastically increased. The Cu clad layer played an important role to prevent the formation of surface oxide film and consequently improved the solderability.

Key Words: Metallic Glass, Amorphous, Soldering, Cu Thin Film Clad, Surface Oxide Film, Wettability

1. 緒言

金属ガラス (BMG) は明瞭な過冷却状態を有し、ガラス形成能が特に高いアモルファス合金の総称である。現在までに Mg 基¹⁾、Zr 基^{2,3)}、Fe 基^{4,5)}、Pd 基⁶⁾、Ni 基金属ガラス⁷⁾などが開発され、合金によってはセンチメートル台の大きさを持つバルク材の作製が可能である。原子配列に規則性や欠陥が無いため同一組成の結晶合金と比較して強度、弾性、耐疲労、耐蝕性、水素透過性、軟磁気特性に極めて優れる⁸⁻¹⁰⁾。またガラス転位温度 (≒融点×0.6 程度) 付近において明瞭な過冷却状態を示すため、その粘性流動性を利用した成形加工が可能である。このように金属ガラスは従来の結晶合金には無い多くの優れた特性を持つことから新たな産業応用が検討されている。特に構造材料、水素分離膜、磁気ヘッド、生体材料分野では実用化に向けた研究が進行中である。

しかし金属ガラスを製品化するには加工技術 (切削、成形加工、接合など) を確立することが必要であるが、接合は特に困難であり産業応用を遅らせる一因になっている。金属ガラスは液相からの冷却速度が材料固有の臨界値 R_c (例えば $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスにおいては 6.4 K/s ¹¹⁾) を

下回ると平衡相の金属間化合物を形成して本来の特性が失われる。そのためアモルファスの溶接継手を得るためには溶融部分を R_c 以上の冷却速度で急冷する必要があるが、汎用のアーク溶接機や抵抗溶接機などでこの要件を満たすことは困難である。

この課題に対し現在までにいくつかの接合法が検討されてきた。これらは接合温度によって液相接合と過冷却液体接合に大まかに分類することができる。液相接合の一例としてファイバーレーザー溶接が挙げられる。ファイバーレーザーは電子ビームに匹敵するフォトンエネルギー (数 MW / mm^2) を直径 $100 \mu\text{m}$ 以下に収束することができる超高エネルギー密度源である。少ない入熱量で溶接が可能のため継手の冷却速度が速いという特徴がある。現在までに Zr 基金属ガラス薄板のビードオンプレート溶接¹²⁾、Zr 基金属ガラスと PET (ポリエチレンテレフタレート) の異材接合¹³⁾などが試みられアモルファスを維持したまま接合することに成功している。一方で過冷却液体接合の例としては摩擦圧接が挙げられる¹⁴⁾。摩擦圧接は突合せた試験片を相対的に回転させて発生した摩擦熱で接合する接合法である。摩擦により摺動面は発熱するが、一方でガラス転位温度に達すると過冷却状態に移り粘度が低下するため摩擦力が減

* 大阪大学接合科学研究所特異構造金属・無機融合高機能材料開発共同研究プロジェクト拠点 (〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1) Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567-0047 Japan)

** 東北大学金属材料研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

Institute for Materials Research, Tohoku University (2-2-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, 980-8577 Japan)

*** 東北大学 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

Tohoku University (2-2-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, 980-8577 Japan)

Fig.1 Procedure for producing Cu thin film clad $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ metallic glass. (a) is setup of the casting. (b) is a schematic illustration of the welding process. (c) is Cu thin film clad $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ metallic glass obtained.

少する。結果的にこれらのバランスが釣り合って継手温度はガラス転位温度付近に自然に保たれるとされている。過冷却状態とガラス相は可逆転移するので急冷することなく接合が可能である。

しかしながら現在まで接合が可能な金属ガラスは、Cu-Zr 基や Pd 基などガラス形成能が高い合金種に限られている。サイズも概ね 3 mm 厚以下の薄板や $\phi 5$ mm 以下の丸棒に限られている。実用用途を開拓していくためには合金種や接合条件の制約が少ない新たな接合法の開発が望まれていた。

本研究では金属ガラスの汎用的接合法としてはんだ接合を検討した。はんだ接合が有利な点は低温接合が可能なことである。例えば鉛フリーはんだ Sn-3Ag-0.5Cu は約 573 K で接合が可能で、これは多くの金属ガラスのガラス転位温度よりも低いため熱的な結晶化を起こすことなく接合することができる。しかし問題点は Cu-Zr 系金属ガラス（例えば $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ ）の表面は強固な酸化被膜で覆われているためはんだが全くぬれないことである。

金属ガラスの酸化被膜とはんだによるぬれ性の関係については既に幾つかの報告がある。A. Imai らは $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 金属ガラスに対して超高真空中で Ar イオンビームスパッタリングを行い表面の酸化被膜の除去を行った。そこに Ag 薄膜を数 nm 堆積させると大気に曝した後もはんだによるぬれが良好に保たれることを明らかにした¹⁵⁾。H. Nishikawa らは鉛フリーはんだによる各種金属ガラスのぬれ性について調査を行い、Pd 基以外の Zr 基金属ガラスなどは酸化被膜が強固なため全くぬれないことを報告している。そして酸化被膜の除去を目的として各種フラックスの併用なども試みているがぬれ性を改善するまでには至っていない¹⁶⁾。H. Abe らは Cu-Zr-Ti 系金属ガラスをフッ酸に浸漬して、イ

オン化傾向の違いから Zr と Ti を選択溶解して表面に Cu 薄膜を析出させる事に成功している¹⁷⁾。ただし得られた Cu 薄膜は多孔質であり、尚且つ金属ガラスの酸化被膜上に堆積していたため、Cu 薄膜がはんだに溶解すると酸化被膜が露出してぬれが極端に悪化する問題があった。S. Tamura らは、はんだ浴槽に浸した Zr 基金属ガラスに対し超音波を与えてキャビテーション効果により物理的に酸化被膜を除去する実験を行った¹⁸⁾。その結果はんだをぬらすことには成功したが超音波ホーンの極近傍のみしか被膜除去効果がないなど実用面での課題は多い。これらに共通する問題点は、金属ガラスが大気と接触して一度酸化被膜が形成すると除去は相当困難な事である。そこで我々は酸化被膜が形成する前の溶湯の段階で Cu 薄膜を溶着することで酸化被膜の形成を抑止するアイデアを着想した。本論文では $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスに対する Cu 薄膜の溶着、微細組織、温度履歴シミュレーションについて論じる。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

$\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ (atom%) 母合金は純度 99.9% 以上の原料金属をアーク溶解して作製した。示差走査熱量測定 DSC で予め測定した $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの熱物性値はガラス転位温度 $T_g=682$ K、結晶化温度 $T_x=787$ K、平衡状態の融点 $T_m=1143$ K である。

Cu 薄膜の溶着プロセスは真空容器内で実施されその概略を Fig.1 に示した。(a) 十分な大きさを持つ Cu 鋳型の側面に $30 \times 25 \times 2$ mm の凹みを切削加工する。Cu 薄膜（膜厚 2 μm ）を均一に貼り合わせたタングステン支持板（板厚 100 μm ）でその凹みを塞いで固定する。その後 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 母合金を石英管ノズル内で誘導加熱溶解し

Fig.2 Model description and dimension for the simulation.

Table 1 Material data used in the simulation.

Region	Material	Thickness	Initial temperature (K)	Thermal diffusivity (m^2s^{-1})
A	Cu	50 mm	300	1.2×10^{-4} (300K) - 3.3×10^{-5} (1503K)
B	$\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$	2 mm	1473	2.8×10^{-6} (300K) - 5.6×10^{-6} (1475K)
C	Cu	2 μm	300	1.2×10^{-4} (300K) - 3.3×10^{-5} (1505K)
D	W	100 μm	300	6.6×10^{-5} (300K) - 3.5×10^{-5} (1400K)

て、溶湯が 1473 K になった時点で Cu 鋳型の凹みと Cu 薄膜との間隙に射出鋳造する。(b) Cu 薄膜 (融点 1356 K) は溶湯の余熱で瞬時に半溶融して金属ガラス溶湯と溶着する。一方で溶湯は Cu 鋳型に抜熱されて急冷凝固する。(c) 結果的に Cu 薄膜の溶着と $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金のガラス化を同時に進行させることができる。W 薄板は融点が高いため溶着には直接関与せず、後で簡単に取り外すことができる。

Cu 薄膜と $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの溶着界面の微細構造は透過型電子顕微鏡 TEM (JEOL, JEM-4000EX)、走査型電子顕微鏡 SEM (HITACHI, SU-70) を用いて分析した。また Cu 溶着膜による酸化被膜形成の抑止効果を検証するためにオージェ電子分光 AES (ULVAC PHI, PHI680S) を用いて酸素濃度の表面深さプロファイルを測定した。ぬれ性は $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス上に Sn-3Ag-0.5Cu はんだを 543 K で 1 分間にぬらした後にぬれ広がりを観察して評価した。

2.2 温度履歴シミュレーション

Cu 薄膜および $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスが溶着過程で経た温度履歴を明らかにするために非定常熱伝導シミュレーションを行った。金属ガラス試験片は平面寸法 (30×25 mm) に対して厚み (2 mm) が小さいため、厚み方向を軸とした一次元モデルと見なした。材料区分と設定値はそれぞれ Fig.2 と Table 1 にまとめた。区分は順に Cu 鋳型 (厚み: 50 mm) / $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス (2 mm) / Cu 薄膜 (2 μm) / W 薄板 (100 μm) とした。それぞれの区分に設定したメッシュにフーリエの式 (1) を適用して差分法により温度の時間変化を計算した。

Fig.3 SEM image of the cross-section of the Cu thin film clad $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ metallic glass.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q \quad (1)$$

ここで T 、 t 、 x 、 q 、 a はそれぞれ温度、経過時間、位置、内部発熱、熱拡散率である。溶着プロセスは真空容器内で行われるため Cu 鋳型と W 薄板の外壁は断熱境界とした。金属ガラス溶湯を鋳込んだ瞬間を $t=0$ s として、溶湯の初期温度は 1473 K とした。Cu 鋳型、Cu 薄膜、W 薄板は 300 K とした。 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの熱拡散率 (300 K ~ 1450 K) は類似した特性を持つ $\text{Cu}_{30}\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 金属ガラスの値を引用した¹⁹⁾。Cu の熱拡散率は固相から液相までの連続した温度域 (300 K - 1505 K) でその比熱と熱伝導率の積から算出した^{20, 21)}。W の熱拡散率も同様に算出した (300 K - 1400 K)²¹⁾。非平衡凝固では原子配列の構造緩和が進む前に凍結されるため結晶化に伴う熱放出 (DSC で測定した結晶化エンタルピーは $\Delta H=3.6$ kJ/mol²²⁾) は無く、また冷却速度が極端に速いので潜熱は加味していない。

3. 実験結果と考察

3.1 溶着界面の微細組織

作製した試験片の溶着面は銅光沢を示し、ほぼ全面が溶着した。Fig.3 は Cu 薄膜溶着 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの断面 SEM 像である。中央の黒色部分が Cu 薄膜で、下半分の灰色部分が $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスである。Cu 薄膜と $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスは広い範囲でボイドが観測されず金属組織的に連続的に接合している。Cu 薄膜は完全に合金化することなく溶着していることから、組成の相互拡散が進む前に溶着が完了したと推測される。一般にスパッタリングやメッキによる Cu コーティングの密着は分子間力によるものであるが、本研究で実施した溶着の原動力は金属結合である。そのため Cu 薄膜と $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの密着は強固であり、また大気が溶着界面に入り込む隙間

Fig.4 (a) TEM brightness field image at the interface between Cu thin film and $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ metallic glass. (b), (c) and (d) are selected area diffractions at the $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ metallic glass, the reaction layer and the Cu thin film, respectively.

も存在しない。

Fig.4(a) は Cu 薄膜と $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの界面を深さ方向にマイクロサンプリングした極薄試料の TEM 明視野像である。2 μm の Cu 薄膜の下に 4 μm のデンドライトの反応層が形成し、更に 2 μm の結晶／アモルファス混合層、 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスへと続く連続な組織が観察された。**Fig.4(b)**、(d) は $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスおよび Cu 薄膜部分の電子線回折でありそれぞれアモルファスおよび cubic-Cu であることが確認された。**Fig.4(c)** は反応層の電子線回折である。4 元系合金の非平衡組織のため正確な相同定は難しいが微結晶で構成されている。

Fig.5(a) に Cu 薄膜溶着 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの AES 分析結果を示す。溶着した直後の試料表面からは Cu-LMM、C-KLL、O-KLL が検出された。C は付着した有機物の由来である。Cu 溶着層をスパッタリングで取り除くと Cu-LMM、Zr-MNN、Ag-MNN が検出された。**Fig.5(b)** に表面をスパッタリングしながら測定した AES 深さプロファイルを示す。最表面に Cu の酸化被膜が観察されるがそれ以降は酸素の濃化層は観察されなかった。 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスは酸化被膜を形成する前の溶湯の段階で Cu 薄膜と溶着し、その後 Cu 薄膜は酸化被膜の形成を抑止する役割を果たしたと考えられる。

検出された Cu はスパッタリング時間 0-50 min (Cu 薄膜層) では一定値を示し、スパッタリング時間 50-140 min (反応層) では連続的に減少させながら最終的に $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの組成に収束する。逆に Zr は Cu 薄膜層では検出されないが、反応層では連続的に組成を増加して最終的に $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの組成に収束する。ここで Cu 薄膜層 (膜厚 2 μm) のスパッタリングに 50 min かかるとするならばスパッタリング速度は 0.04 $\mu\text{m}/\text{min}$ と見積もる

Fig.5 (a) AES spectra of the Cu thin film clad $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ metallic glass. (b) AES depth profile of the Cu clad $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ metallic glass.

ことができ、反応層のスパッタリングに 90 min かかることからその厚みは 3.6 μm と概算できる。この厚みは **Fig.4(a)** の TEM 明視野像から読み取ったデンドライト反応層の厚みにほぼ一致し、組成変動と反応層の形成の関係が示唆される。Cu-Zr 系金属ガラスは最適な組成から組成がずれるとガラス形成能が極端に低下することが知られており、界面近傍の Cu の拡散によってガラス形成能が低下した部分が優先的に結晶化したと考えられる。

Fig.6 (a), (b) は Sn-3Ag-0.5Cu はんだによる $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス単体、および Cu 薄膜溶着 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスのぬれを示している。 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス単体に対してはぬれを全く示さないが、Cu 薄膜溶着 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスに対してはぬれ接触角が 20° まで向上した。Cu 薄膜の溶着によりぬれ性が大幅に改善されることが証明された。

3.2 溶着過程の温度履歴

温度履歴シミュレーションの結果を **Fig.7** に示す。区分

Fig.6 Wetting behaviors of Sn-3Ag-0.5 solder on (a) as-cast $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ metallic glass and (b) Cu clad $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ metallic glass.

Fig.8 Temperature history of the Cu thin film during the casting process.

Fig.7 Simulated temperatures of Cu mold, $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ metallic glass, Cu thin film and W thin plate during the casting process.

は左から Cu 鋳型 (Cu mold) / $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金 / Cu 薄膜 (Cu film) / W 薄板 (W plate) とした。 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯を Cu 鋳型に注入した直後を 0 s とし、初期温度は 1473 K とした。

経過時間が 75 ms までは $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯は上に凸の温度分布を示す。これは $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯の余熱の一部が Cu 薄膜に伝熱していることを示している。Cu 薄膜と W 薄板の厚みは $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯と比較して約 20 分の 1 であり、更に外壁は断熱境界であるため Cu 薄膜は急速に昇温する。100 ms 以降は $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯は主に Cu 鋳型によって抜熱されるため左肩下りの温度分布を示しながら冷却される。

Fig.8 は Cu 薄膜の区分内で最も $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯 / Cu 薄膜界面に近接するメッシュの温度履歴である。

$\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯は瞬時に 1370 K までに昇温して 50 ms 程度保持される。Cu の融点は 1356 K であることからこの短時間に Cu は溶融して溶着が完了する。その後 $t=200$ ms で $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス溶湯の融点 T_m (BMG) まで冷却され、 $t=650$ ms でガラス転位温度 T_g (BMG) に到達する。 T_m (BMG) から T_g (BMG) までの冷却速度を $(T_m \text{ (BMG)} - T_g \text{ (BMG)}) / (650 - 200)$ と定義するならば、Cu 薄膜の冷却速度は約 1200 K/s と計算され、 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金のガラス化臨界冷却速度 6.4 K/s¹¹⁾ を大きく上回る速度で急冷されていることが分かる。これらのシミュレーションの結果から Cu 薄膜の溶着と、 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金のアモルファス形成が短時間のうちに同時進行していることが理解できる。

4. 結論

本研究では Cu 薄膜溶着 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの微細組織解析と溶着の温度履歴シミュレーションを行った。実験結果から次のことを示した。

- 1) $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金溶湯の余熱を利用して、Cu 薄膜を $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの表面に溶着することに成功した。
- 2) Cu 薄膜と $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスは金属組織的に連続に接合した。TEM 観察の結果から 4 μm 程度の反応層が観察され微結晶で構成されていた。
- 3) 温度履歴シミュレーションの結果から $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金溶湯を鋳型に注入した直後に、Cu 薄膜は溶湯の余熱で直ちに融点以上に加熱されて溶着することが示された。
- 4) $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金溶湯は 1200 K/s 以上で急冷されることが示された。アモルファスを形成するのに十分な冷却速度が得られていることが示された。
- 5) 溶着した Cu 薄膜は $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスに酸化被膜が形成するのを抑止する役割を果たし、Sn-3Ag-0.5Cu は

んだによる $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスのぬれが改善されることを証明された。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり公益財団法人マツダ財団研究助成の支援を受けた。また一部は文部科学省「特異構造金属・無機融合高機能材料開発共同研究プロジェクト」で実施された。厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita, and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L2248-L2251.
- 2) A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto: Mater. Trans. JIM., 31(1990) 177-183.
- 3) A. Peker and W. L. Johnson: Appl. Phys. Lett., 63 (1993)2342-2344.
- 4) A. Inoue and J. S. Gook: Mater. Trans. JIM., 36(1995)1180-1183.
- 5) A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi, and A. Takeuchi: Mater. Trans. JIM., 38(1997)359-362.
- 6) A. Inoue, N. Nishiyama, and T. Matsuda: Mater. Trans. JIM., 37(1996)181-184.
- 7) R. Akatsuka, T. Zhang, M. Koshiba, and A. Inoue: Mater. Trans. JIM., 40(1999)258-261.
- 8) H. S. Chen: Rep. Prog. Phys., 43(1980)353-432.
- 9) A. Inoue: Proc. Japan Acad., 81(2005)156-171.
- 10) A. Inoue: Acta Mater., 48(2000)279-306.
- 11) Q. Zhang, W. Zhang and A. Inoue: Mater. Trans., 48 (2007) 629-631.
- 12) Y. Kawahito, T. Terajima, H. Kimura, T. Kuroda, K. Nakata, S. Katayama and A. Inoue: Mater. Sci. Eng. B, 148(2008)105-109.
- 13) Y. Kawahito, Y. Niwa, T. Terajima and S. Katayama: Mater. Trans., 51(2010)1433-1436.
- 14) Y. Kawamura and Y. Ohno: Scr. Mater., 45(2001)279-285.
- 15) A. Imai, M. Katayama, S. Maruyama, H. Nishikawa, T. wada, H. kimura, M. Fukuhara, T. Takemoto, A. inoue and Y. Matsumoto,: J. Mater. Res., 24 (2009) 2931-2934.
- 16) H. Nishikawa, K. Wongpiromsarn, H. Abe, T. Takemoto, M. Fukuhara, A. Inoue: Mater. Trans., 50(2009)1326-1329.
- 17) H. Abe, K. Sato, H. Nishikawa, T. Takemoto, M. Fukuhara, A. Inoue: Mater. Trans., 50(2009)1255-1258. 10)S. Tamura, Y. Tsunekawa, M. Okumiya and M. Hatakeyama, J. Mater. Proc. Technol. 206 (2008) 322-327.
- 18) S. Tamura, Y. Tsunekawa, M. Okumiya and M. Hatakeyama: J. Mater. Proc. Technol., 206 (2008) 322-327.
- 19) Y. Waseda, H. Shibata and H. Ohta: Proc. Sohn Int. Symp. On Advanced Processing of Metals and Materials, edited by F. Kongoli and R.G. Reddy, TMS, 1(2006)649-658.
- 20) Y. Waseda, H. Ohta and H. Shibata: NPL Report CBTLTM, S30 (2000).
- 21) G. K. White and M. L. Mingos: Int. J. Thermophys., 18 (1997) 1269-1327.
- 22) Y. Zhang, H. Hahn: J. Non-Cryst. Solids, (2010), doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.028.