特集

金属ガラス接合技術の最前線

金属ガラスのはんだ付性*

西川 宏**, 竹本 正**

西川 宏

竹本 正

Solderability of Metallic Glass*

by NISHIKAWA Hiroshi** and TAKEMOTO Tadashi**

キーワード 金属ガラス, 鉛フリーはんだ, はんだ付, めくれ性, 酸化物, 金属間化合物, 低温接合

1. はじめに

金属過冷却液体の安定化現象から見いだされた金属ガラスは、近年、様々な合金系で作製が可能であることが示され¹⁻³⁾、それぞれの合金系で従来の金属材料と比べて高強度、高耐食性、良好な軟磁気特性など、優れた物理的、化学的性質を有することが報告されている^{1, 2, 4-6)}。また形状も板状や棒状に限らず、粉末状やポーラス状の金属ガラスまで多様なものが作製可能とされており^{7, 8)}、工業用材料として様々な分野への応用が期待される。このような金属ガラスの応用範囲をさらに広げるためには、金属ガラスに対する各種溶接・接合技術の確立が急務であると言える。しかし、金属ガラスは比較的低温で結晶化してしまうため、接合後にも金属ガラスの特性を維持するためには接合中の結晶化を抑制、防止することが重要となる。

これまでもレーザ溶接や電子ビーム溶接、摩擦接合などを利用した金属ガラス／金属ガラス及び金属ガラス／結晶金属の接合結果が報告されており⁹⁻¹⁴⁾、金属ガラスの結晶化を抑制しながら、良好な接合部を得ることも可能であることが示されている。しかし、それぞれの方法により、対象材料や接合条件が限定されている場合が多く、各種金属ガラスに対して様々な溶接・接合方法の適用可能性や新規の接合方法について検討をおこない、データの蓄積をおこなっていくことは重要である。本稿では、プロセス温度が金属ガラスの結晶化温度以下であるはんだ付に着目し、金属ガラスに対するはんだ付適用の可能性について考える。

2. 金属ガラスのはんだ付

金属ガラスの実用化に向けた研究の中には、耐食性に関するものも多く含まれているが、高い耐食性をもつ金属ガラスについて、表面の安定な不働態皮膜の存在が大きな役割を果たしていることが指摘されている^{5, 15)}。このように表面に安定な不働態皮膜が存在し、高い耐食性をもつ金属ガラスに対するはんだ付は困難が予想される。また金属溶解能が高い鉛フリーはんだによるステンレス鋼製フローはんだ浴槽の損傷^{16, 17)}を金属ガラスの高い耐食性を利用し、抑制しようとする試みもおこなわれており、ステンレス鋼へのFe基($\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$)金属ガラス溶射皮膜が鉛フリーはんだによる損傷抑制に効果的であることが報告されている¹⁸⁾。

一方、これまでに金属ガラスのはんだ付に関する報告例はほとんどない。古くは、Fe基(92Fe-3B-5Si (mass%))及びCo基(81Co-4Fe-1Ni-4Mo-3B-7Si, 82Co-5Fe-1Ni-3B-9Si (mass%))アモルファス合金に対するSn-3.5Ag (mass%)はんだとSn-5.0Sb (mass%)はんだのめくれ性に関して、フラックスを使用したウェットテイングバランス試験による評価結果が報告されているが¹⁹⁾、その際にも界面反応に関する報告などは全くない。また最近では、超音波を利用したはんだ付(超音波はんだ付)によるZr基($\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$)金属ガラスのはんだ付性改善に関する報告があるが²⁰⁾、界面については、はんだ／金属ガラス界面で反応はみられず、はんだがアンカー効果により金属ガラス表面に付着していると報告されている。また、過冷却液体状態をもつ金属ガラス自体をはんだ材²¹⁾やろう材²²⁾として適用しようという試みも報告されている。

次に、著者らがこれまでに起こった各種金属ガラス

*原稿受付 平成21年1月26日

**正 員 大阪大学 接合科学研究所 Member, JWRI, Osaka University

表1 Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだの広がり試験に用いた金属ガラス組成とそのガラス遷移温度及び結晶化温度²³⁻²⁶⁾

Bulk Metallic Glass (BMG)	Glass transition temperature (°C)	Crystallization temperature (°C)
Cu-based $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$	439	476
Zr-based $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$	417	507
Ni-based $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{15}$	586	633
Pd-based $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$	303	385

表2 各種金属ガラス上での Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだ広がり試験結果

(Holding time: 60 s)

Bulk Metallic Glass (BMG)	Peak temperature (°C)			
	230	250	350	380
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$	—	×	×	×
$\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$	—	×	×	×
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{15}$	—	—	—	×
$\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$	○	○	—	—

○ Good wettability, × Poor wettability

図1 Pd 基金属ガラス ($\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$) 上での各種はんだの広がり面積

のはんだ付性に関する評価結果について紹介する。

3. 金属ガラスのはんだ付性評価

3.1 各種金属ガラスに対する鉛フリーはんだのぬれ性

金属ガラスに対する鉛フリーはんだのぬれ性を評価するために、金属ガラス上で鉛フリーはんだの広がり試験を実施した。金属ガラスとしては、今回、表1に示すCu基²³⁾、Zr基²⁴⁾、Ni基²⁵⁾、Pd基²⁶⁾金属ガラスの4種類を評価対象とし、鉛フリーはんだには現在、一般的に用いられているSn-3.0Ag-0.5Cu (mass%) はんだを利用した。試験は、金属ガラス上に一定量のはんだをのせ、RMA フラックスを滴下後、近赤外線加熱装置を用い、一定温度、一定時間、窒素雰囲気下で加熱した。その際のはんだの広がり様子をまとめて表2に示す。表中の○

印はぬれ広がったこと、×印はぬれ広がらなかったことを示している。Cu基、Zr基、Ni基金属ガラスの場合には、加熱温度をガラス遷移温度に近い380℃としても、金属ガラス上にはんだのぬれ広がりはみられなかった。一方、Pd基金属ガラスの場合にのみ、250℃ではんだの良好なぬれ広がりがみられ、230℃でもはんだが広がっている様子が確認された。

はんだがぬれ広がらなかった原因として、Cu基金属ガラス表面ではZrやTiが優先的に酸化され、合金組成よりも高い濃度で存在していることが指摘されており²⁷⁾、ZrやTiの非常に安定な酸化物が、はんだとのぬれを阻害しているものと考えられる。同様にZr基やNi基の場合にも、ZrやTiが含まれることから、これらの酸化物がはんだとのぬれを阻害しているものと推察される。以上のようなことから、安定な酸化物を形成するような元素を含む金属ガラスの場合には、ぬれ性が劣り、単純なはんだ付の適用は困難であると考えられる。

3.2 Sn-Bi系、Sn-In系はんだのぬれ性

金属ガラスに対しては、より低温での接合が好ましいと考えられる。そこで、Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだでぬれ広がりが確認されたPd基金属ガラスに対するSn-Ag-Cu系はんだ及びSn-Bi系、Sn-In系低温はんだの広がり面積を図1に示す²⁸⁾。グラフの横軸は、加熱温度と各はんだの共晶温度（溶融温度）との差 (ΔT) を示している。いずれのはんだの場合にも、加熱温度が高くなり温度差が大きくなるほど、広がり面積は増加し、Pd基金属ガラスへの良好なぬれ広がりが確認できる。しかし、Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだに比べて、Sn-57Bi、Sn-51In はんだの広がり面積は小さく、ぬれ性が劣る傾向にあることがわかる。

図2 Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだと Pd 基金属ガラス
反応界面の SEM 写真
(加熱温度：250℃，加熱保持時間：60 s)

図3 界面反応層厚さと加熱保持時間の関係
(加熱温度：250℃)

3.3 Pd 金属ガラスとはんだの界面反応

はんだのぬれ広がりが見られた Pd 基金属ガラスと Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだの界面 SEM 写真を図 2 に示す²⁸⁾。明らかに Pd 基金属ガラスとはんだの界面には反応相の形成が確認でき、はんだと金属ガラスは反応していることがわかる。また反応後の界面構造は、色の薄いはんだに近い側の層と色の濃い金属ガラスに近い側の層の 2 層構造となっており、EPMA 分析の結果から、はんだに近い層は PdSn₄ 金属間化合物であり、金属ガラスに近い層は Pd がはんだ中の Sn と金属間化合物を形成した結果、相対的に P, Cu, Ni がリッチになった層となっていることが明らかになっている。

図 3 に加熱時間を変化させた際の金属間化合物層厚さの変化の様子を示す。加熱時間の平方におおむね比例して化合物厚さは増加しており、Cu などの結晶金属とはんだとの界面反応と同様に、Pd 基金属ガラス/Sn-3.0Ag-0.5Cu はんだ界面での反応は拡散律速の反応であると推察できる。

4. ま と め

工業用材料としての応用が期待される金属ガラスのはんだ付性は、金属ガラスの表面状態に大きく依存し、Zr や Ti を含まない Pd 基金属ガラスの場合には、良好なはんだ付性を示す。一方、酸化物が安定な Zr や Ti を含む

金属ガラスの場合には、一般的なはんだ付は困難となる。しかし、結晶化が懸念される金属ガラスの場合、低温での接合が可能なはんだ付は魅力的な接合技術である。今後は、如何にして表面の酸化物を除去し、はんだ/金属ガラス界面での反応を達成するかが研究・開発のキーポイントと考えられ、大きなブレイクスルーが期待される。

参考文献

- 1) A. Inoue: Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys, *Acta Materialia*, 48 (2000), 279-306.
- 2) A. Inoue: Bulk amorphous and nanocrystalline alloys with high functional properties, *Materials Science & Engineering A*, 304-306 (2001), 1-10.
- 3) 井上：金属ガラスの発展の経緯－金属ガラスの生成条件－，*金属*，75-1 (2005)，7-11.
- 4) 藤田：金属ガラスの機械的性質，*金属*，75-1 (2005)，34-40.
- 5) 浅見：金属ガラスの化学的性質－耐食性－，*金属*，75-1 (2005)，41-47.
- 6) 牧野，尾藤：金属ガラスの軟磁気特性，*金属*，75-2 (2005)，95-100.
- 7) D. J. Sordelet, E. Rozhkova, M. F. Besser and M. J. Kramer: Consolidation of gas atomized Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ amorphous powders, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317 (2003), 137-143.
- 8) J. Schroers, C. Veazey and W. L. Johnson: Amorphous metallic foam, *Applied Physics Letters*, 82-3 (2003), 370-372.
- 9) Y. Kawamura: Liquid phase and supercooled liquid phase welding of bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering A*, 375-377 (2004), 112-119.
- 10) S. Kagao, Y. Kawamura, Y. Ohno: Electron-beam welding of Zr-based bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering A*, 375-377 (2004), 312-316.
- 11) T. Ohkubo, S. Shoji, Y. Kawamura and K. Hono: Nanostructure analysis of friction welded Pd-Ni-P/Pd-Cu-Ni-P metallic glass interface, *Scripta Materialia*, 53 (2005), 493-497.
- 12) 河村：金属ガラスの接合加工－液相・過冷却液相接合，*金属*，75-2 (2005)，113-120.
- 13) B. Li, Z. Y. Li, J. G. Xiong, L. Xing, D. Wang and Y. Li: Laser welding of Zr₄₅Cu₄₈Al₇ bulk glassy alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 413 (2006), 118-121.
- 14) J. Kim, D. Lee, S. Shin and C. Lee: Phase evolution in Cu₅₄Ni₆Zr₂₂Ti₁₈ bulk metallic glass Nd:YAG laser weld, *Materials Science and Engineering A*, 434 (2006), 194-201.
- 15) C. Qin, W. Zhang, K. Asami, H. Kimura and A. Inoue: Influence of alloying elements Ni and Nb on thermal stability and corrosion resistance of Cu-based bulk metallic glasses, *Journal of Materials Research*, 22-6 (2007), 1710-1717.
- 16) 竹内，早川，穂坂，佐藤，内海，吉川，綿谷：ステンレスのはんだ浸食特性とフロー槽への対応，第12回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集，(2002)，147-150.
- 17) 竹本：鉛フリーはんだによるはんだ槽の損壊現象，*ECO INDUSTRY*，9-7 (2004)，5-12.
- 18) 杉山，五十嵐，岡野，木村，井上：金属ガラス溶射技術およびこれを用いた耐鉛フリーはんだ侵食コーティングの開発，*まてりあ*，46-1 (2007)，31-33.
- 19) P. T. Vianco, F. M. Hosking and J. A. Rejent: Wettability of Metallic Glass Alloys by Two Tin-Based Solders, *Welding Journal*, 73 (1994), 153s-163s.

- 20) S. Tamura, Y. Tsunekawa, M. Okumiya and M. Hatakeyama: Ultrasonic cavitation treatment for soldering on Zr-based bulk metallic glass, *Journal of Materials Processing Technology*, 206 (2008) 322-327.
- 21) J-Y. Suh, B. Lohwongwatana, C. M. Garland, R. D. Conner, W. L. Johnson and D. Suh: Novel thermoplastic bonding using a bulk metallic glass solder, *Scripta Materialia*, 59 (2008), 905-908.
- 22) T. Terajima, K. Nakata, Y. Matsumoto, W. Zhang, H. Kimura, A. Inoue: Brazing of Cu with Pd-based metallic glass filler, *Materials Science and Engineering B*, 148 (2008), 128-131.
- 23) M. Kasai, E. Matsubara, J. Saida, M. Nakayama, K. Uematsu, T. Zhang and A. Inoue: Crystallisation behavior of Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ bulk glassy alloy, *Materials Science and Engineering A*, 375-377 (2004), 744-748.
- 24) A. Inoue and T. Zhang: Fabrication of Bulk Glassy Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ Alloy of 30 mm in Diameter by a Suction Casting Method, *Materials Transactions JIM*, 37-2 (1996), 185-187.
- 25) W. Zhang and A. Inoue: Effect of Ti on the thermal stability and glass-forming ability of Ni-Ng glassy alloy, *Materials Transactions*, 43-9 (2002), 2342-2345.
- 26) N. Nishiyama and A. Inoue: Stability and nucleation behavior of glass-forming Pd-Cu-Ni-P alloy with a critical cooling rate of 0.067 K/s, *Intermetallics*, 10 (2002), 1141-1147.
- 27) C. Qin, K. Asami, T. Zhang, W. Zhang and A. Inoue: Corrosion behavior of Cu-Zr-Ti-Nb bulk glassy alloys, *Materials Transactions*, 44-4 (2003), 749-753.
- 28) H. Nishikawa, K. WongPiromsarn, H. Abe, T. Takemoto, M. Fukuhara, T. Wada and A. Inoue: Wetting characteristics of Sn-Ag-Cu solder on Pd-based metallic glass, *Materials Science and Engineering B*, 148 (2008), 124-127.