

# パルスファイバーレーザー照射による金属ガラス合金の アモルファス化および温度履歴解析

神奈川大学 工学部機械工学科  
准教授 寺島 岳史  
(2020 年度 一般研究開発助成 AF-2020232-B3)

キーワード：パルスファイバーレーザー，レーザー吸収率，金属ガラス

## 1. はじめに

近年パルスファイバーレーザーは、表面処理、溶接、切断をはじめとする様々な金属加工に用いられている。加工部の金属組織はレーザー条件によって大きく影響を受けるため、レーザー照射部の温度履歴と分布を予測しておくことは重要である。この予測を行うには初期条件として被加工材がレーザーから吸収した熱量のデータが必要であるが、実際のパルスレーザー加工ではレーザースポット部の急激な温度変化、温度分布の不均一性、スパッタなどが生じるため直接測定することは困難である。そこで本研究では第1段階としてシリコンオイルに浸した Cu、Ti、 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  金属ガラス試験片にレーザー加工を行い、オイルの温度履歴から各種金属材料の実践的なレーザー吸収率の測定を行った。

また被レーザー加工材料として非平衡金属材料の代表格である金属ガラスに着目した。金属ガラスはアモルファス合金の中でも特にガラス形成能が高く、明瞭な過冷却液体状態を示す合金の総称である。金属ガラスはある特定の合金を液相から合金固有の臨界冷却速度  $R_c$  以上で急冷すると得られる ( $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  金属ガラスの  $R_c$  は  $1\sim 10$  K/s)。これに適切な条件でパルスレーザーを照射すれば、照射部は瞬時に溶融または蒸発した後にただちに急冷されるため、周囲への熱影響を最小限に抑えつつ、任意の区画を選択的にアモルファス化することができると予想される。この手法を用いれば例えば新規金属ガラス合金の探索実験において、試作した結晶母合金で鋳造を行うことなく直接金属ガラス化して評価できるため、合金成分の最適化を迅速に行えるようになる。また金属ガラスのレーザー積層造形 (AM) への応用も期待できる。そこで第2段階として意図的に結晶化させた  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  合金 (母材) にレーザー照射を行い、選択的アモルファス化を行うとともに構造解析を行った。

## 2. カロリメトリ法による各種金属材料の実践的なレーザー吸収率の測定

### 2.1 実験装置

図1に実験装置を示す。レーザーモジュールには波長  $1064\text{ nm}$  のパルスファイバーレーザーを用いた。レーザー焦点位置はガルバノスキャナにより試験片表面を移動させることが可能であり、さらにレーザーパルスとタイミングを同

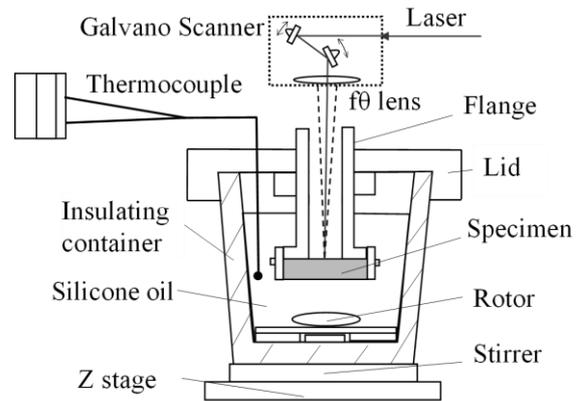


図1 実験装置

期することで自由な描画が可能である。試験片は Cu と Ti は  $\phi 21 \times 2\text{ mm}$ 、 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  金属ガラスは  $\phi 20 \times 2\text{ mm}$  を用いた。実験容器はステンレス真空断熱容器を用い、その中をシリコンオイル (KF96-50CS) で満たした。一端に試験片を接着したフランジを容器内側に接続し、試験片が完全に沈むように設置した。オイルは  $115\text{ g}$  とし、スターラで攪拌した。オイル温度は K 熱電対を試験片と同じ高さに設置して測定した。

レーザー条件は繰返し周波数  $200\text{ kHz}$ 、パルス幅  $100\text{ ns}$ 、レーザー走査速度  $8000\text{ mm/s}$  とした。レーザー出力は  $20, 40, 60, 80, 100\text{ W}$  のそれぞれについて行った。レーザー照射は加熱スポットが片寄らないように試験片全面を均等に走査して行った。

実験はレーザーを on にしてオイル温度が  $30^\circ\text{C}$  から  $180^\circ\text{C}$  になるまで照射を続け、その後レーザーを off にして再び  $30^\circ\text{C}$  になるまで自然冷却させた。この間、オイル温度を  $1\text{ s}$  ごとに記録した。

### 2.2 評価方法

レーザー照射後の試験片の表面形状は走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。また試験片がレーザーから吸収した熱量は次のように算出した。図2に実験系に対するエネルギーバランスを示す。レーザーが on の時のオイルの熱量変化  $cmdT$  は、試験片がレーザーから吸収した入熱量  $Padt$  と、オイルから放出した放熱量  $Q(T)dt$  と、スパッタで系外に散失した熱量  $H_{\text{vap}}dM$  のバランスより(1)で表される。

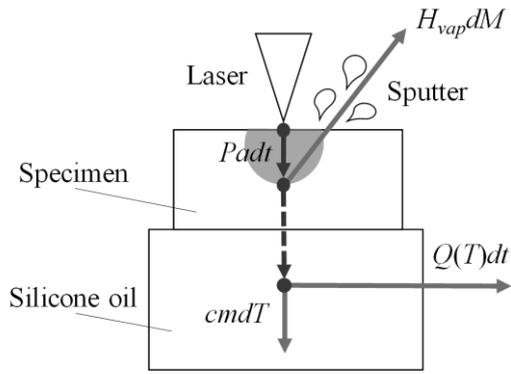


図2 実験系に対するエネルギーバランス

$$cmdT = Padt + Q(T)dt + H_{vap}dM \quad (1)$$

ここで  $c$  はオイルの比熱 [J/(g °C)],  $m$  はオイルの重量 [g],  $T$  はオイルの温度 [°C],  $M$  は試験片の重量 [g],  $P$  はレーザー出力 [W],  $a$  はレーザー吸収率,  $Q(T)$  は容器内のオイルが温度  $T$  において 1 s あたりに系外に放熱する熱量 [J/s] (放熱を負とした) である。(1)を  $t$  で積分すると(2)となる。

$$\int_{T_0}^{T_1} cmdT = \int_{t_0}^{t_1} Padt + \int_{t_0}^{t_1} Q(T)dt + \int_{M_0}^{M_1} H_{vap}dM \quad (2)$$

ここでオイルが  $T_0 = 30$  °Cを超えた時間を温度履歴の基点として  $t_0 = 0$  と置き,  $T_1 = 180$  °Cに到達した時間を  $t_1$  とした。 $M_0$  はレーザー照射前の試験片重量 [g],  $M_1$  は照射後の試験片重量 [g],  $H_{vap}$  は各種金属材料の気化エンタルピー [J/g] である。したがってレーザー吸収率  $a$  は(3)で与えられる。

$$a = \frac{cm(T_1 - T_0) - \int_{t_0}^{t_1} Q(T)dt - H_{vap}(M_1 - M_0)}{P(t_1 - t_0)} \quad (3)$$

ここで  $Q(T)$  は未知であるが, レーザを off にして冷却させたときの温度履歴を用いて次のように求めた。このときレーザー出力は  $P=0$ ,  $dM=0$  であり, これを(1)に代入して整理すると(4)となる。

$$Q(T) = cm \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

$dT/dt$  に実測値を代入し  $Q(T)$  を得た。またレーザー 1 パルスで試験片が吸収した平均的な熱量  $E_{pulse}$  は繰り返し周波数  $f$  を用いて(5)で表される。

$$E_{pulse} = \frac{Pa}{f} \quad (5)$$

### 2・3 Cu に対するレーザー吸収率と表面形状

図3に一例として出力 60 W のオイルの温度履歴を示す。オイルは 2024 s で 180 °C に達し, 11872 s で 30 °C に冷却された。出力ごとに算出した Cu のレーザー吸収率は 20 W は 0.081, 40 W は 0.249, 60 W は 0.286, 80 W は 0.320, 100 W は 0.342 であった。

図4にレーザー照射後の Cu の表面形状を示す。40 W ではレーザースポットが蒸散して形成した  $\phi 30 \mu\text{m}$  程の穴が観察されたが, 20 W では観察されなかった。このことからレーザー吸収率には材料表面の溶融の有無が関係していると考えた。

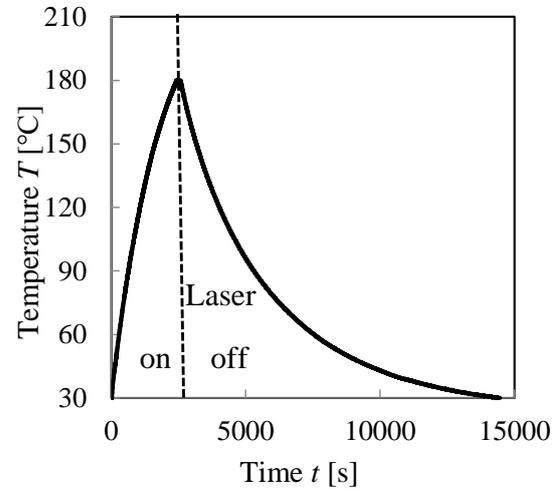
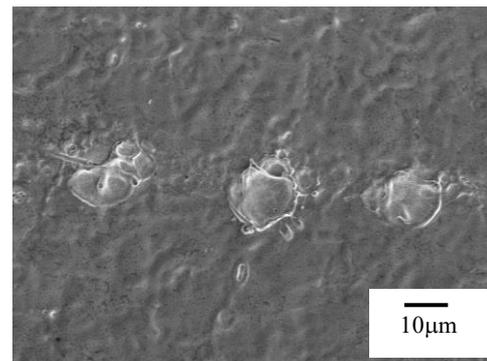
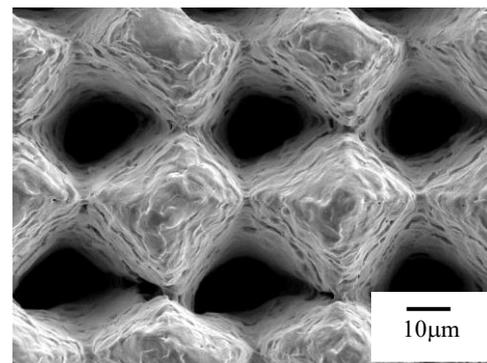


図3 オイルの温度履歴 (Cu 60W)



(a) 20W



(b) 40W

図4 レーザ照射後の Cu の表面形状

## 2・4 各種金属材料のレーザー吸収率

図5に得られた各種金属材料のレーザー吸収率を示す。40~100 Wではいずれの材料も吸収率の差は互いの1割程度に収まっているが、20 WではTi、Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub>金属ガラスの吸収率が共に0.191であるのに対し、Cuは0.081とその差は5割以上であった。このような吸収率の差異について、Mainaらはレーザー照射によって熔融池が形成するとその内壁で多重反射が生じて吸収率が急増すると主張している<sup>1)</sup>。彼らはCuの非熔融表面での吸収率を0.12、熔融表面を0.30と報告しており、本研究はこれと同様の傾向を示していることが確認できた。

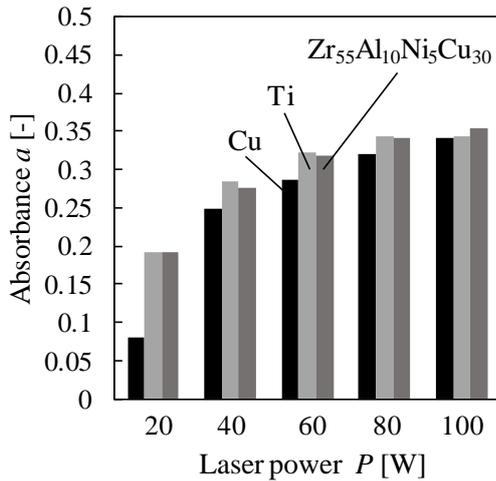


図5 各種金属材料のレーザー吸収率

## 3. レーザスポット溶解による金属ガラス母合金の選択的アモルファス化

### 3・1 試験片

意図的に結晶化させた金属ガラス(母材)にレーザー照射を行い、局所的に熔融と急冷を行うことで選択的にアモルファス化する実験を行った。実験材料にはZr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub>合金を用いた。母合金は純度99.9%以上の原料金属を所定量秤量し、アーク溶解炉で合金化して準備した。その母合金は真空鑄造装置でCu鑄型に鑄込み、50×20×2 mmの金属ガラス板材を作製した。金属ガラス板材は20×20×2 mmに切断し、電気炉を用いて600℃で30分間熱処理して意図的に結晶化させて試験片とした。試験片表面の酸化皮膜は研磨で除去してから実験に用いた。

### 3・2 レーザ加工条件

図6にレーザー加工機の概略を示す。実験はレーザー加工機を用いて線加工および面加工して行った。共通するレーザー条件は繰り返し周波数200 kHz、パルス幅300 nsとした。

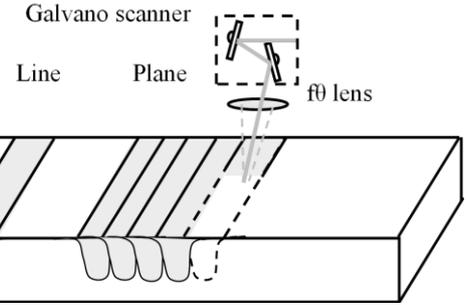


図6 レーザ加工の概略

### 3・3 線加工

レーザー出力や走査速度と溶込みの関係を調べるために1本の線を加工した。レーザー加工条件はレーザー出力Pと走査速度vの組み合わせが、(20 W、220 mm/s)、(60 W、220 mm/s)、(60 W、140 mm/s)の3条件について行った。

### 3・4 面加工

レーザー加工条件は60 W、220 mm/sとし、17×17 mmの区画に複数の平行線を加工して行った。隙間なく線加工を行うことで実質的に面の加工を行った。レーザー線間隔は線加工の溶込み観察から読み取った深さの半値幅w = 98 μmを用いた。

### 3・5 金属ガラスの自由造形

レーザー加工デザインを行うことで、選択的アモルファス化による金属ガラスの自由造形を行った。

### 3・6 評価方法

溶込みの断面組織は鏡面研磨した試験片を0.15 mol/LのHF水溶液でエッチングし、結晶相を着色してから金属顕微鏡で観察した。結晶性は母材部分を破碎して取り除いた溶込みをX線回折(XRD)で評価した。

### 3・7 線加工の断面組織

図7に線加工の断面組織を示す。いずれの条件でもレーザーの進行方向に沿って溶込みが観察された。画像から読み取った溶込みの形状を表1に示す。溶込み深さは20 W、220 mm/sでは26 μmに対し、60 Wでは256 μmに増加した。これはレーザーフルエンスの増大を反映していると考えられる。さらに走査速度を140 mm/sに下げると溶込み深さは256 μmから335 μmに増加した。また明瞭なブローホールが観察され、空孔率は7.46%から9.56%に増加した。これもレーザーフルエンスの増加により溶込みの温度が沸点近傍まで上昇して形成したものと考えられる。

### 3・8 面加工の断面組織

図8に面加工の断面組織を示す。表層242 μmに溶込みが得られた。また溶込みと母材(結晶相)の界面の母材側では、界面に沿って全範囲で亀裂が観察された。この亀裂は熱衝撃によるものと考えられるが、溶込み側には亀裂が進展していないことから、溶込みと母材は明らかに機械的

性質が異なる相であることが示唆された。

### 3・9 結晶性

図9にXRDを示す。母材からは複数の結晶ピークが観察された。 casting直後の金属ガラスからはアモルファス特有のブロードなハローが観察された。一方で面加工後の溶込み(60 W、220 mm/s)は概ねハローであったが、これに結晶ピークが重畳した結果が得られた。これは溶込みから分離除去できなかった母材が回析を起こしたためと考えられ、溶込みはアモルファスであることが確認できた。

### 3・10 金属ガラスの自由造形

図10に正六角形の格子をデザインして加工した試験片の外観を示す。母材(結晶相)は脆弱な金属間化合物であり、衝撃を与えて取り除くことでデザイン通りの金属ガラスメッシュの造形物を得ることができた。

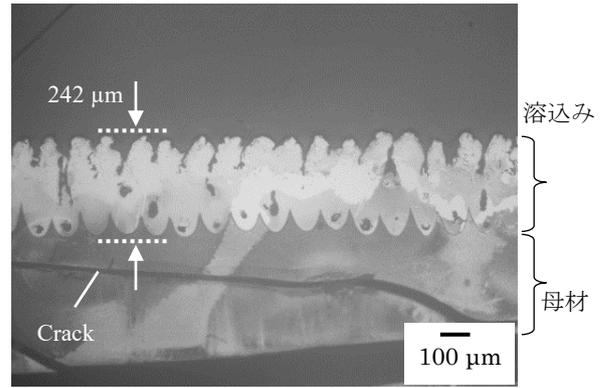


図8 面加工の断面組織

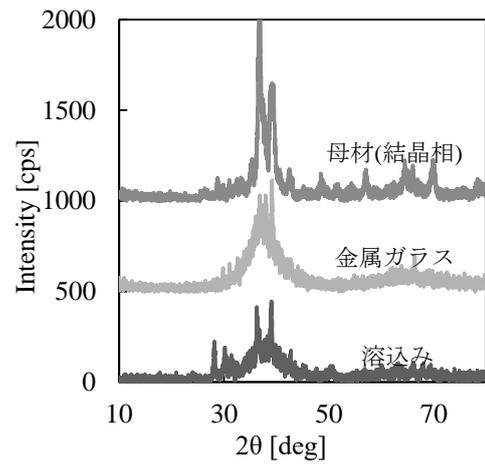
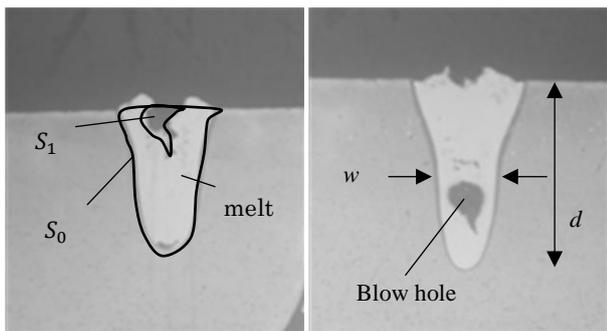
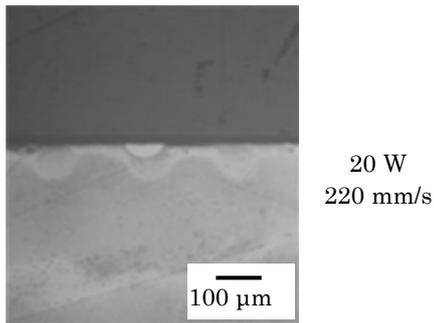


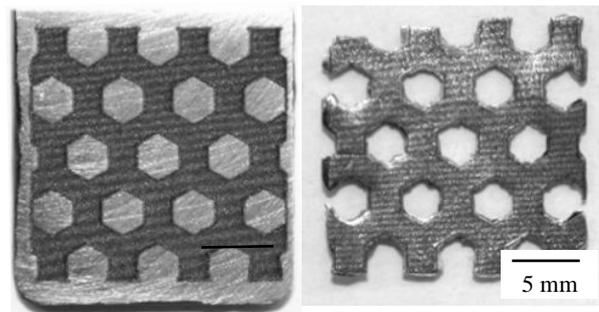
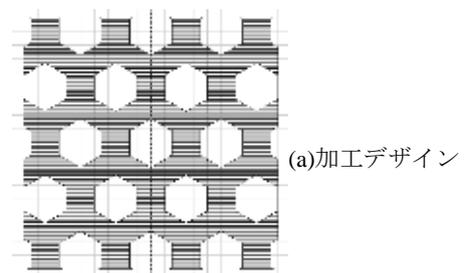
図9 XRD



60 W  
220 mm/s

60 W  
140 mm/s

図7 線加工の断面組織



(b)レーザー加工後

(c)母材除去後

図10 金属ガラスメッシュの造形

表1 溶込み形状

出力 $P$ [W]	走査 速度 $v$ [mm/s]	深さ $d$ [ $\mu\text{m}$ ]	半値幅 $w$ [ $\mu\text{m}$ ]	空孔率 $S_1/S_0$ [%]	レーザ フルエンス $P/v$ [J/mm]
20	220	26	44	0	0.09
60	220	256	98	7.46	0.27
60	140	335	102	9.56	0.42

#### 4. おわりに

本研究ではカロリメトリ法による各種金属材料の実践的なレーザ吸収率の測定を行った。また  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  金属ガラスに対してレーザ照射を行い選択的アモルファス化を試行した。その結果から以下のことが分かった。

- Cu に対するレーザ吸収率は 20 W の非溶融表面では 0.081、40 W の溶融表面では 0.249 と算出された。これは Maina らの文献値と同様の傾向を示した。
- $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  金属ガラスに対するレーザ吸収率は 60 W で 0.310 であった。
- $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  合金 (結晶母材) に対してレーザ面加工

を行い、照射部を溶融・凝固させることで表層 242  $\mu\text{m}$  にアモルファスの金属ガラス層を得ることができた。

- 金属ガラスメッシュの自由造形に成功した。

#### 謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団一般研究助成のご支援を受けて実施しました。心より御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) M.R.Maina, Y.Okamoto, R.Inoue, S.Nakashiba, A.Okada and T.Sakagawa: Applied Sciences, 8 (2018), 2364.