

# 新素材 CRDAM Newsletter ニュース

共同研究開発センター

Vol.3  
2014.5

## CONTENTS

- 表彰:H25年度共同利用研究課題最優秀表彰 ..... 1
- 活動報告: Rouxel Tanguy 先生による講演会開催 ..... 1
- H25年度外国人客員教員 研究成果報告書:
  - Mattern Norbert ..... 2
  - Zeng Zhong ..... 8
- H25年度国内客員研究員 研究成果報告書:
  - 春山 修身 ..... 10
  - 久保田 健 ..... 12
- 展示室見学・視察一覧 ..... 14

## 表彰

◆ 平成25年度新素材共同研究開発センター  
第8回共同利用研究課題最優秀賞表彰

平成26年5月21日（水）、平成25年度新素材共同研究開発センター第8回共同利用研究課題最優秀賞表彰式が行われました。当日はあいにくの雨のため、表彰式は金研視聴覚室にて、写真撮影は所長室にて行われました。

この賞は、共同利用研究の促進のため、前年度の採択課題のうち審査委員による高得点採択課題および顕著な成果をあげた採択課題を候補としその中から1件を東北大学金属材料研究所附属新素材共同研究開発センター共同利用研究課題最優秀賞として表彰しました。

「ホイスラー型規則合金電極を用いたCPP-GMR素子における磁気抵抗効果と局所磁性に関する研究」

名古屋工業大学大学院工学研究科

田中 雅章

前崎 大輔

壬生 攻

東北大学金属材料研究所

窪田 崇秀

高梨 弘毅

(文責 横山 嘉彦)



## 活動報告

## ◆ レンヌ第一大学 Rouxel Tanguy 先生による講演会開催



平成26年4月30日（水）、国際教育研究棟セミナー室1において、レンヌ第一大学教授Rouxel Tanguy先生による講演会が開催されました。

今回は” INDENTION DEFORMATION AND INDENTATION CRACKING IN GLASS” と題してご講演をいただき、

セラミクスやガラスを研究している多元研 田中俊一郎教授、柴田浩幸教授、助永壮平助教、金研 加藤秀実准教授、和田武助教をはじめ所内外の多くの研究者、学生に聴講いただき大変盛況でした。

(文責：横山嘉彦)

## H25年度外国人客員研究員研究成果報告

**Designing the microstructure of metallic glasses by phase separation****Prof. Mattern Norbert**

Institute for Complex Materials, IFW Dresden, D-01171 Dresden, Germany.

Bulk metallic glasses (BMGs) with large critical diameters  $>10$  nm can be prepared in various types of alloy systems such as those based on Zr, Ti, Pd, Pt, Mg, Ln, Fe, Cu and Ni [1,2]. BMGs exhibit outstanding strength, elastic strain, and elastic energy storage [3].

Fe-based metallic glasses are successfully used as soft-magnetic materials in electronic devices [4]. Recent research is devoted to ultra-soft nanocrystalline materials with enhanced saturation magnetization from heterogeneous metallic glass as precursor [5].

The disadvantage of BMGs is the very limited plastic strain because the deformation occurs localized in thin shear bands initially only  $\sim 10$  nm thick. This localization of plastic flow leads to shearing-off failure in most cases without any significant macroscopic plasticity. In the last few years some plasticity has been reported for different Pt-, Cu-,Pd-, Ti-, and Zr-based glassy alloys which is found to depend on alloy compositions and processing conditions.

When these BMGs undergo extensive deformation, they are characterized by traces of many shear bands. Heterogeneities in the glass structure may play an important role for the mechanical properties e.g. for the formation and propagation of such multi shear bands. They may have also impact for the formation of nano-structures upon quenching the melt or annealing the glass. Metallic glasses own intrinsic variations and fluctuations of the structure, which are a consequence of the disorder, but it depends on chemical composition and preparation route. Different kinds of heterogeneities have been discussed to explain the improved ductility observed for some bulk metallic glasses:

1. the presence of local fluctuation in density, stress or free volume in the glass,
2. the occurrence of nano-crystallization during deformation (or casting the melt),
3. phase separation within the glass, and
4. the presence of distinct short- or medium range.

Furthermore a large Poisson's ratio  $\nu$  is favourable for increased plasticity and fracture toughness of the glass [6].

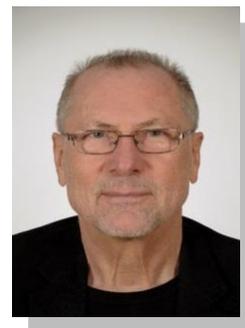
**Chemically driven phase separation**

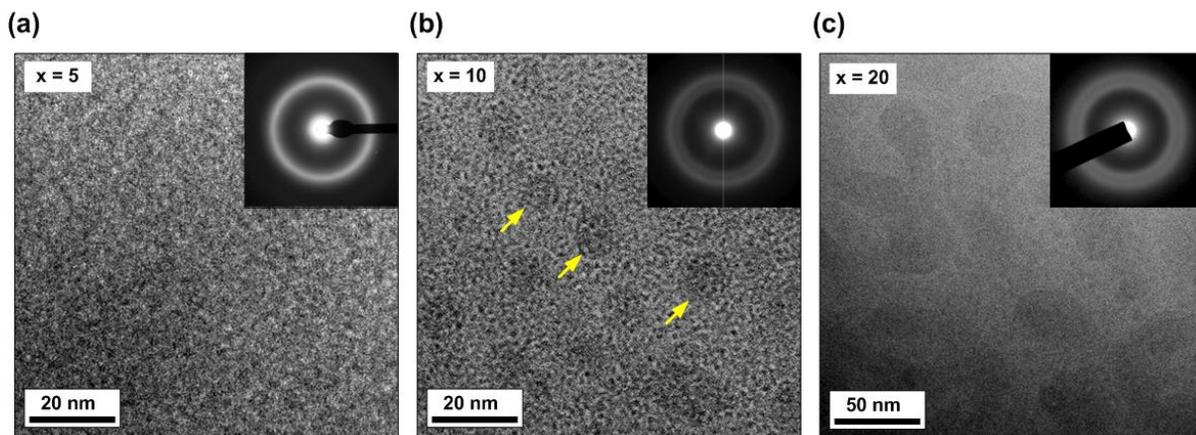
In the last 8 years it was demonstrated for several glass forming alloy systems, that it is possible to manipulate the heterogeneity of bulk metallic glasses (BMGs) in a systematic manner by adding elements having a strong positive enthalpy of mixing to one of the main constituents [7]. The structure formation by chemically driven phase separation in several glass forming alloy systems depends strongly on the thermodynamic properties of the liquid phase. Therefore, the knowledge of the corresponding phase diagram is essential for the understanding of the structure formation. In order to obtain a phase separated metallic glass the alloy has to fulfil at least two conditions:

1. upon quenching the liquid or the metastable undercooled liquid has to decompose into two liquids and
2. the formed two liquids have to have sufficient glass forming ability.

**Phase separation of Zr-Co-Al-Gd metallic glasses**

The quaternary alloy system Zr-Co-Al-Gd is a suitable candidate for synthesizing phase separated MGs, because ternary Zr-Co-Al [8] and Gd-Co-Al [9] alloys are bulk glass forming systems and the enthalpy of mixing ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) between Zr and Gd is  $+9$  kJ mol $^{-1}$ .





$Zr_{56-x}Gd_xCo_{28}Al_{16}$  ( $x = 0, 2, 5, 10, 15$  and  $20$  at%) ingots were alloyed from high-purity elements (99.9%) using arc melting under argon atmosphere. Glassy bulk samples could not be obtained. Therefore, rapidly quenched ribbons were fabricated by single-roller melt spinning using a quartz crucible and a wheel speed of  $30\text{ m s}^{-1}$ . The casting temperature was  $T = 1627\text{--}1677\text{ K}$ . The resulting ribbons had a width of  $4\text{ mm}$  and a thickness of  $40\text{ }\mu\text{m}$ . Fig. 1 shows the bright-field transmission electron microscope (BF-TEM) images and the corresponding selected area electron diffraction (SAED) patterns obtained from the cross section of as-spun  $Zr_{56-x}Gd_xCo_{28}Al_{16}$  ( $x = 5, 10$  and  $20$ ) glassy ribbons. For  $x = 5$  (Fig. 1a), the absence of any significant contrast in BF-TEM image accompanied by the corresponding SAED pattern (inset) consisting of a single diffuse halo was revealed. On the other hand, the BF-TEM image for  $x = 10$  clearly shows the presence of heterogeneities of  $10\text{ nm}$  in size with an inter-cluster distance of  $20\text{ nm}$  (marked by arrows). Two diffuse halo rings in the corresponding SAED pattern (inset in Fig. 1b) confirm that the regions with dark contrast are Gd-enriched clusters. For  $x = 20$  (Fig. 1c), the heterogeneous microstructure consisting of a Zr-rich glassy matrix and Gd-rich glassy phases are further coarsened by coalescence. As also shown in SAED patterns (insets of Fig. 1) the diffraction intensity of the inner diffuse halo, which corresponds to the Gd-rich glassy phase, increases with increasing Gd content.

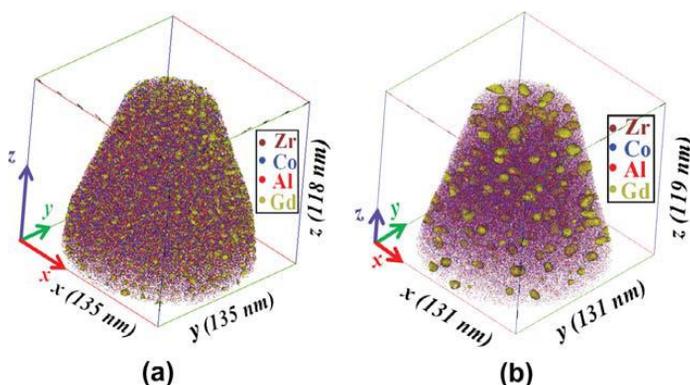


Fig. 2: Spatial distribution of constituent elements by APT. (a)  $x = 5$  and (b)  $x = 10$  glasses (as-quenched).

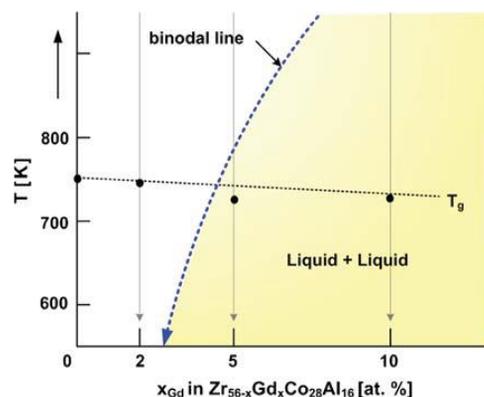


Fig.3: Schematic phase diagram section of the  $Zr_{56-x}Gd_xCo_{28}Al_{16}$ .

yellow iso-concentration surfaces for concentrations of Gd: 9 at% for  $x = 5$  and 30 at% for  $x = 10$ , respectively. These values of Gd iso-concentration are chosen from the half maximum of the Gd concentration profiles. The microstructure of the as-quenched samples in Fig. 2 clearly illustrates that the Gd-enriched clusters are randomly distributed throughout the sample volume, with size of  $4\text{ nm}$  for  $x = 5$  and  $7\text{ nm}$  for  $x = 10$ , respectively.

Based on the experimental results, a schematic drawing of the pseudo-binary section of the quaternary Zr–Gd–Co–Al phase diagram with miscibility gap (coloured region) is shown in Fig. 3. The results suggest that the critical temperature of liquid–liquid phase separation  $T_c$ , i.e. the boundary of the miscibility gap (binodal line in Fig. 3), strongly depends on the composition of the alloys. The metastable miscibility gap exists at least up to 20 at% Gd. A homogeneous amorphous structure for  $x = 2$  implies that  $T_c$  is far below the glass transition temperature  $T_g$  and the composition of the glass is out of the miscibility gap. APT characterized the earliest stage of spinodal decomposition in the as-quenched state for  $x = 5$  glass due to the fact that  $T_c$  is just slightly above  $T_g$ . As proved by in situ SAXS/WAXS and heat treatment, further development of the decomposition process can be triggered by annealing the glass. For the alloys with higher Gd content ( $x \geq 10$  at% Gd), further developed stages of decomposition are obtained for the as-quenched state. Because  $T_c$  is much higher than  $T_g$ , the phase separated liquids underwent further growth during quenching.

### Microstructure and mechanical properties of Zr-Cu-Al-Fe BMGs

$Zr_{60+x}Cu_{25-x}Al_{10}Fe_5$  bulk metallic glasses (BMGs) with high Zr content (60–67.5 at% Zr) were reported to exhibit unusual deformation behaviour [10]. Higher content of Zr results in lower hardness, but favours the generation of highly localized shear bands, even if nanocrystalline phases precipitate in the glassy matrix. Moreover, flow of the dominant shear band proceeds slowly under compressive stress without rapid shear rupture and fracture. Because Cu and Fe have positive enthalpy of mixing (+6 kJ/mole) and a metastable miscibility gap of the liquid exists for the binary Cu-Fe phase diagram, phase separation can be a possible reason for the increased plasticity. We investigated the influence of Fe addition on the mechanical properties of copper-mould cast  $Zr_{59}Cu_{33-x}Al_8Fe_x$  rods ( $x = 7 - 23$  at% Fe). The largest values of plastic deformability in compression were obtained for the alloy with 10 at% Fe. Figure 4 shows

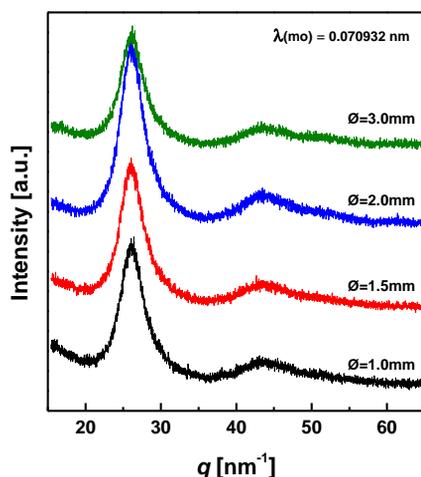


Fig.4: XRD patterns of  $Zr_{59}Cu_{23}Al_8Fe_{10}$  glassy rods with different diameter.

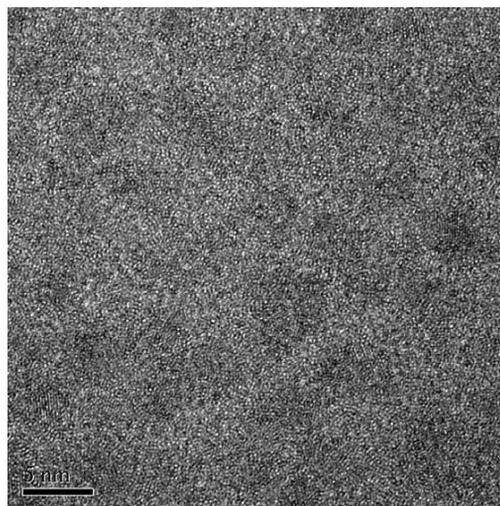


Fig.5: TEM image of  $Zr_{59}Cu_{23}Al_8Fe_{10}$  BMG showing local fluctuations of the structure

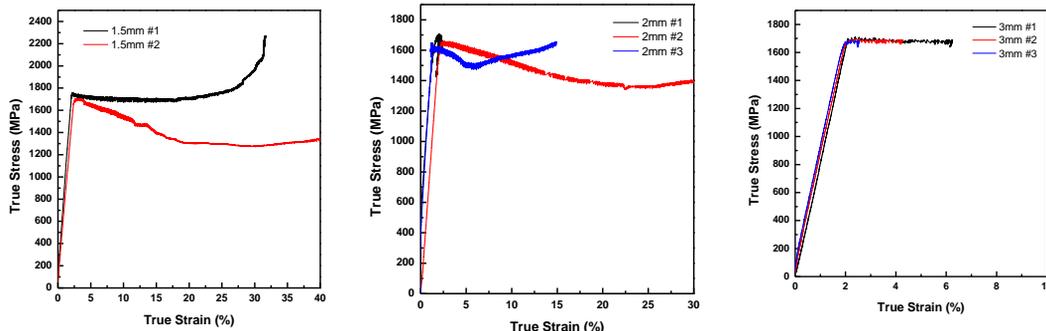


Fig.6 : Stress-strain curves (compression) of  $Zr_{59}Cu_{23}Al_8Fe_{10}$  BMGs for different rod diameters

XRD-patterns of  $Zr_{59}Cu_{23}Al_8Fe_{10}$  BMGs cast with different diameters. The microstructure by TEM is shown in Figure 5 with some contrast variation related to structural and/or chemical heterogeneities. Fig. 6 shows the deformation curves in compression measured at IFW Dresden. The plasticity range clearly depends on the sample size. For the 3 mm samples the plasticity is much smaller compared to that of the samples with smaller diameter. Tensile tests were performed at IMR. Tensile samples were manufactured from 30 mm long rods 3 mm in diameter by the IMR workshop (Fig. 7). For the tensile test an Instron machine at IMR Sendai was used equipped with high speed camera. The obtained stress – strain curves of the two measured samples exhibit no indication of ductility in tension (Fig. 7). The fractured samples were analyzed by SEM at IMR. Figure 8 shows corresponding images. Clear deviation from a flat fracture surface is visible. Also, some curved shear bands apart from the fracture surface can be detected. The patterning of the supercooled liquid phase is characterized mainly by radiate cores (Fig. 8) as typically observed for the tensile fracture [11]. Further investigations are necessary in order to correlate the microstructure with mechanical properties.

As next step fracture toughness measurements will be done. For this, 10 mm x 10 mm x 2.5 mm plates of the  $ZrCuAlFe$  glasses will be prepared at IFW Dresden. Fracture toughness measurement will be performed at IMR Sendai.

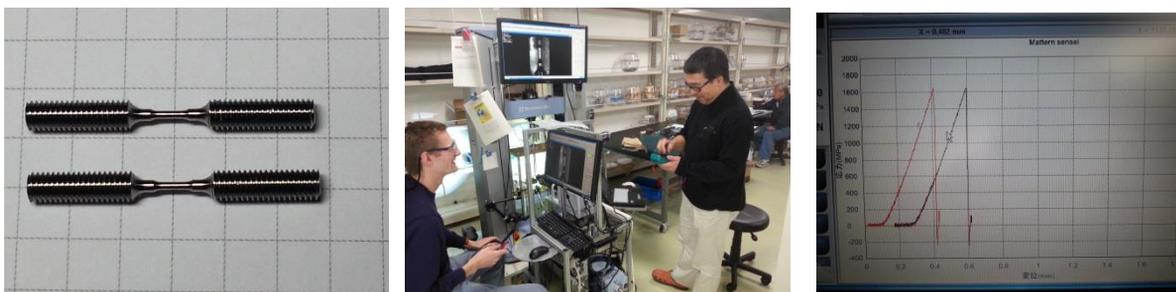


Fig.7: Rod samples prepared at IFW Dresden and manufactured at IMR Sendai .Tensile test of  $Zr_{59}Cu_{23}Al_8Fe_{10}$  BMGs at IMR Sendai.

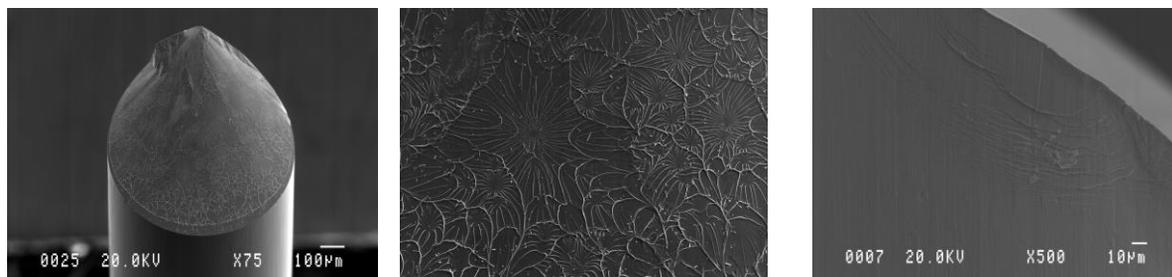


Fig.8: SEM images of fracture surface of  $Zr_{59}Cu_{23}Al_8Fe_{10}$  BMG after tensile test showing radiate core structures. Side view exhibit shear band underneath the fractured area.

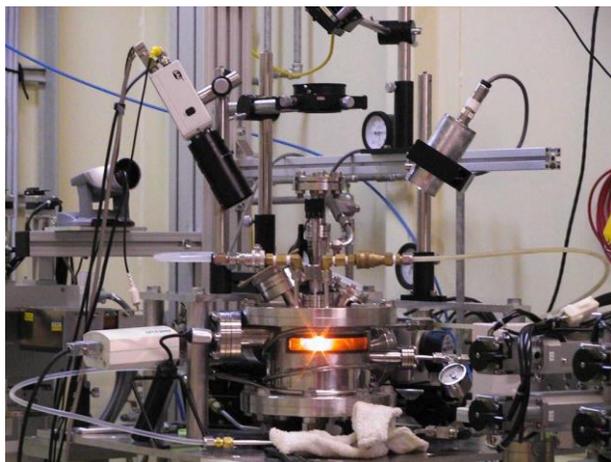
**In situ observation of liquid phase equilibria of rare-earth transition metal systems**

Fig. 9: Experimental set-up for in situ XRD diffraction of levitated liquids at Spring-8

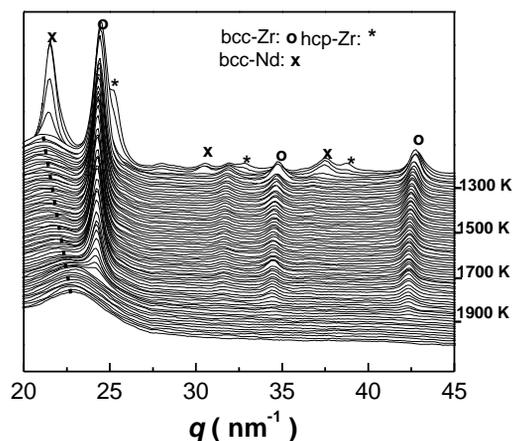


Fig. 10: XRD patterns of  $\text{Nd}_{40}\text{Zr}_{60}$  at elevated temperatures

Chemical driven phase separation of glass forming alloys is usually related to element combination having strong positive enthalpy of mixing. For Zr- or Ti-based BMG's, the additions of rare earth elements like Gd, Nd, Ce, La can be exploited to initiate phase separation. Rare earth-transition metals (RE-TM) have also importance for the use as high performance permanent magnets. The knowledge of the corresponding phase diagrams is indispensable in order to understand the structure formation and for the further improvement of the properties by designing the microstructure. However, even for binary RE-TM systems, there is no reliable information of phase diagrams. One difficulty is the high reactivity of RE-TM melts with any container, which gives rise for errors in the experimental data, especially for the phase equilibrium with the liquid phase.

Experimental data of the phase equilibrium with the liquid phase could be successfully assessed for different binary RE-TM alloy systems by a common experiment IMR Sendai (Y. Yokoyama, N. Mattern) and Gakushuin University Tokyo (A. Mizuno) at synchrotron SPring-8 (2013/10/16-2013/10/18). By combining container-less levitation technique with in situ high energy synchrotron X-ray diffraction at elevated temperatures the problem of phase reactions with a container can be overcome. Figure 9 shows the experimental set-up at the high-energy beam-line BL04B2 at Spring-8. The samples were processed by gas levitation using filter-purified Ar/H gas. A Laser has been applied for heating the samples.

### **First assessment of Nd-Zr system**

Figure 10 shows selected XRD patterns  $I(q)$  of the  $\text{Nd}_{40}\text{Zr}_{60}$  alloy at different temperatures representing the characteristic phase equilibria. The whole set of recorded XRD patterns enables to determine the different coexistence ranges of phases as a function of temperature. Below  $T = 1118$  K, *hcp*-Nd(Zr) and *hcp*-Zr(Nd) coexist. Up to  $T = 1200$  K we observe the reflections of *bcc*-Nd(Zr) and *hcp*-Zr(Nd). Between  $1200 \text{ K} < T < 1270 \text{ K}$  we observe the equilibrium between *bcc*-Nd(Zr) and *bcc*-Zr(Nd) phases. The melting of the sample can be seen by the disappearance of the *bcc*-Nd reflections and the occurrence of a diffuse diffraction peak in the XRD-patterns. Above  $T > 1274$  K the Nd-rich melt is in equilibrium with the *bcc*-Zr(Nd) phase. For  $\text{Nd}_{40}\text{Zr}_{60}$  upon heating up to  $T = 1850$  K, the fraction

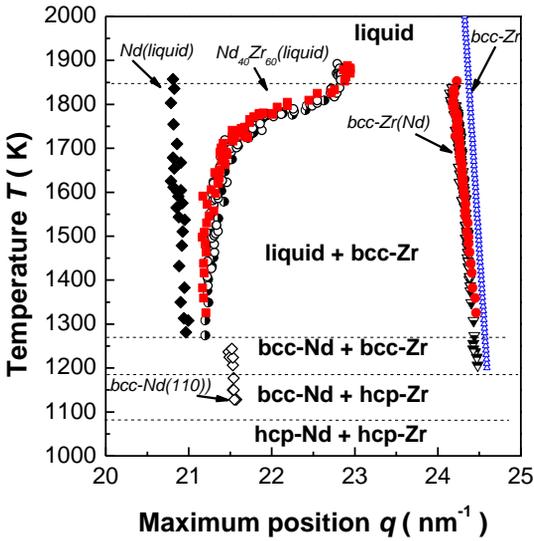


Fig. 11: Temperature dependence of diffraction maxima of  $Nd_{40}Zr_{60}$ ,

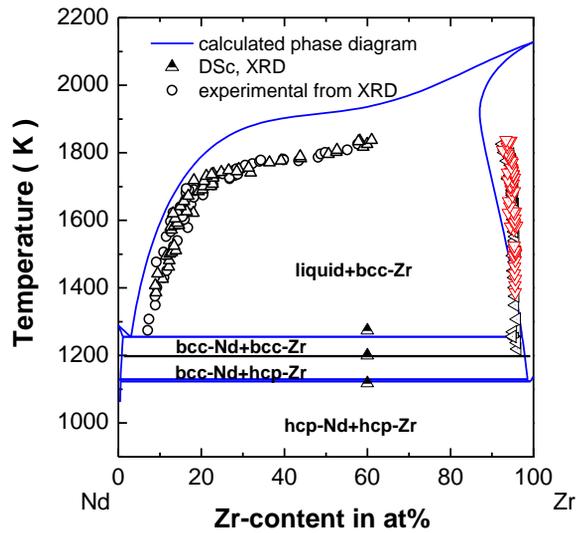


Fig.12: Preliminary phase diagram Nd-Zr (N.Mattern,Y.Yokoyama in preparation)

of *bcc*-Zr decreases with temperature, and above  $T_{liquidus} = 1850 \text{ K} \pm 20 \text{ K}$ , only liquid phase is present (Fig. 10). In the semi-solid regime one can observe a systematic shift of the position of the diffuse maxima (dashed line in Fig. 10). The temperature dependence of the maximum position  $q_1$  of the liquid phase as well as the lattice parameter of *bcc*-Zr(Nd) as shown in Fig. 11 can be used to determine experimental points of the Nd-Zr phase diagram. By using this method an experimental phase diagram Nd-Zr was assessed and a self-consistent thermodynamic description was derived. A preliminary phase diagram is shown in Fig. 12.

**Experimental evidence of liquid–liquid phase separation in the Gd-Ti system**

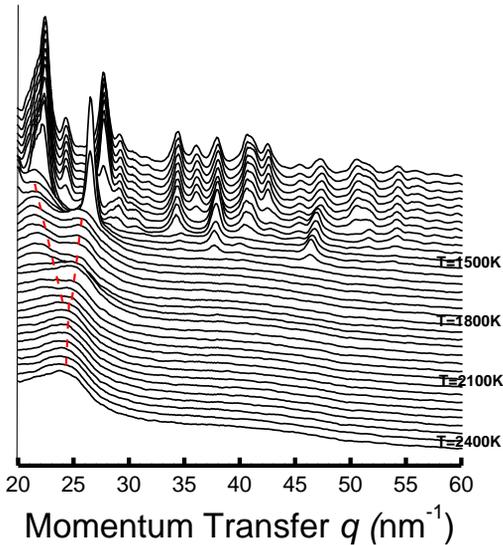


Fig. 13: XRD patterns of  $Gd_{20}Ti_{80}$  at elevated temperatures

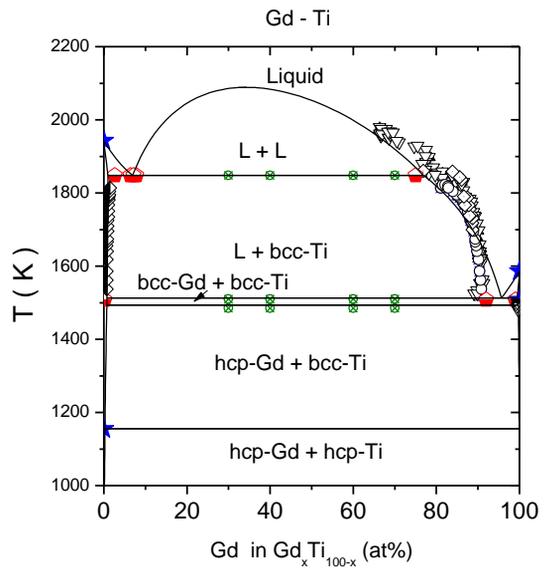


Fig.14: Preliminary phase diagram Gd-Ti (N.Mattern,Y.Yokoyama in preparation)

Figure 13 shows selected XRD patterns  $I(q)$  of the  $Gd_{20}Ti_{80}$  alloy at different temperatures. Above 2100 K one diffuse diffraction peak indicates the (homogeneous) liquid state above that temperature. Lowering temperature results in a splitting of the diffuse peak, as indicated by the dotted lines in Fig. 13. The occurrence of the two maxima corresponds to the phase transition into two liquids and, is a direct evidence of the presence of two liquids between 1850 and 2100 K. According to the binodal line (Fig. 14), the compositions of the two liquids change with temperature which can be seen by the increase of the splitting in Fig. 13. From the data obtained by the in situ XRD measurements of levitated RE-TM alloys, improved or even new phase diagrams will be derived. Beside the phase equilibrium, the phase sequence upon cooling the melt can be directly determined (Figs.10,13).

- [1] A.L. Greer and E. Ma, MRS BULLETIN • VOLUME 32 (2007) 611.  
 [2] A. Inoue, A. Takeuchi, Acta Materialia 59 (2011) 2243–2267.  
 [3] M.F. Ashby, A.L. Greer, Scripta Mater.54 (2006) 321.  
 [4] G.Herzer, Acta Materialia 61 (2013) 718–734  
 [5] A. Makino, Magnetics, IEEE Transactions: April 2012  
 [6] M. D. Demetriouet, M. E. Launey, Gl. Garrett1, J. P. Schramm, D. C. Hofmann, W. L. Johnson, R. O. Ritchie, Nature Materials Vol.10 (2011) 123  
 [7] D.H. Kim, W.T. Kim, E.S. Park, N. Mattern, J. Eckert, Progress in Materials Science 58 (2013) 1103–1172  
 [8] T. Wada, F. Qin, X. Wang, M. Yoshimura, A. Inoue, J. Mater. Res. 24 (2009) 2941–8.  
 [9] D. Chen, A. Takeuchi, A. Inoue, Mater. Sci. Eng A. 457 (2007)226–30.  
 [10] Q.S. Zhang, W. Zhang, G.Q. Xie, D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, Acta Materialia 58 (2010) 904–909  
 [11] Z.F. Zhang, J. Eckert, L. Schultz, Acta Materialia 51 (2003) 1167–1179

I would like to thank very much Prof. Y. Yokoyama sensei for being such a wonderful host, for his great support in casting and testing new alloys, for enabling the common experiment at Spring-8, for many inspiring discussions, and for introducing me to many scientists in IMR, Gakushuin University Tokio, NIMS and JAXA. Also special thanks for introducing me to Sendai and Miyagi area enabling to come closer in touch with life, nature and culture in Japan.

Special thanks to David Dominikus Eide Brennhagen for the nice cooperation and for the efforts during casting and mechanical testing of our alloys.

I also would like to thank sincerely Ms. Yuka Chiba for her kindness and help, and her constant, and firm supervision of administrative procedures and paper work.

Domo arigato gozaimasu!

### ◆ Alleviating the dopant segregation of Ce:YAG crystal in improving micro-pulling down technique



**Prof. Zhong Zeng**

Department of Engineering Mechanics, College of Aerospace Engineering, Chongqing University, P.R. China

From 5<sup>th</sup> of January 2014 to 31<sup>st</sup> of March 2014, I worked as a visiting professor to cooperate with Professor Akira Yoshikawa at the Institute of Materials Research (IMR), Tohoku University.

In October 1996, I went to IMR for pursuing my Ph.D. degree, under the

supervision of Professor Yoshiyuki Kawazoe, I got my Ph.D. degree in 2000, after 5 years research on fluid dynamics in crystal growth at IMR, and then I went back to China and got a promotion at Chongqing University in 2005. It was my great pleasure to visit IMR again.

During this three months visit, I focused myself on alleviating the dopant segregation of Ce:YAG crystal in improving micro-pulling down crystal growth technique. The micro-pulling down technique, a melt crystal growth method, was developed greatly by Fukuda’s laboratory. With great efforts by many researchers, the micro-pulling down technique has been further developed and a great number of crystal fibers, including oxide, fluoride and semiconductor fibers with diameter from 0.1 mm to 10 mm, have been grown successfully with this technique.

Under the actions of both gravity and capillary, the melt in crucible flows downward through micro-channel(s) to arrive the short floating zone region, where the crystal is grown, owing to the melt wettability of the shaper, the shape of crucible bottom makes the crystal shape, including cylinders, plates, tubes and squared rods, controllable. For micro-pulling down technique, the advantages, including its simplicity, the easy shape control, low probability to incorporate bubbles into the crystal, high growth rate and low costs, make this technique attractive in both research and industry.

The adopted configuration of micro-pulling down technique is illustrated in Fig. 1, the diameter of micro-channel is much less than the crystal diameter, which is same size as the shaper, the melt is fed continuously from the micro-channel, and the dominant convection is Marangoni flow, which occurs in local region near free surface. These features result in serious dopant segregation in radial direction for crystal growth with the dopant segregation coefficient  $k$  deviating far from 1 ( $k=0.01$  in Ce:YAG, for example). Based on the theory of hydrodynamics, several possible solutions were proposed, and two solutions were chosen after discussing with Professor Akira Yoshikawa, Professor Yoshiyuki Kawazoe and associate professor Yuui Yokota.

The basic idea behind the two solutions is to decrease the difference of dopant diffusion distance from outlet(s) of micro-channel(s) to crystal-melt interface in radial direction by adjusting slightly the structure of micro-pulling down method. Based on the modeling and numerical simulation using finite volume method, the homogeneity of dopant in radial direction is improved in both two solutions as exhibited in figures 2 and 3 .

Besides, because of the experimental observation of gas bubble incorporation during micro-pulling down growth of sapphire, the bubble movement owing to surface tension in temperate gradient field is also investigated based on a hybrid lattice Boltzmann method (LBM), incorporating LBM and finite difference method. Two manuscripts about LBM had been submitted to journal for publication and we are preparing two more papers, relating to alleviating the dopant segregation of Ce:YAG crystal in micro-pulling down technique.

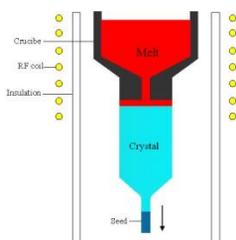


Figure 1: Schematic diagram of adopted micro-pulling down system

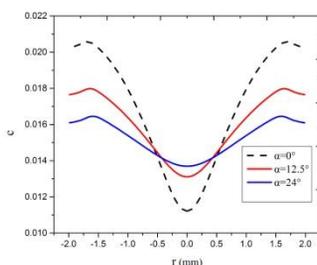


Figure 2: Ce concentration distribution at crystal-melt interface. Homogeneity of Ce concentration in radial direction is improved with solution 1. ( $\alpha=0^\circ$ , the dash line represents the result for original system)

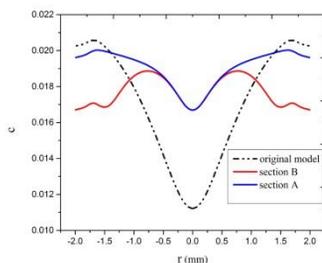


Figure 3: Ce concentration distribution at crystal-melt interface. Homogeneity of Ce concentration in radial direction is improved with solution 2.

### Acknowledgement

I would like to thank Professor Akira Yoshikawa for giving me this opportunity to cooperate with his team member at IMR. I am also very grateful to Professor Yoshiyuki Kawazoe, my Ph.D. supervisor in 14 years ago, for helping me continuously. Finally, I want to say thanks to Ms. Rieko Munakata and Mr. Hiroshi Uemura for many document work owing to my visit.

## H25年度国内客員研究員研究成果報告

### 初期状態の異なるZr-基バルク金属ガラスの静的 $\alpha$ 緩和過程 東京理科大学理工学部 教授 春山 修身

平成25年4月から9月まで伝統ある金属材料研究所に、短期間ですが客員教授として奉職できましたことは私にとって望外の喜びであり、このような機会を与えてくださった牧野彰宏センター長をはじめとして、さまざまな実験研究に便宜をいただきましたセンターの皆様、とりわけ、横山嘉彦准教授、加藤秀実准教授、に感謝申し上げます。



今回の期間に行った研究を手短かにまとめますと次のようになります。

近年のInoueらを初めとしたバルク金属ガラスの組織的探査により、明瞭なガラス転移と、広い過冷却液体領域を伴った名実共に“ガラス”と呼ぶにふさわしいアモルファス金属が見出され、様々な基礎研究が飛躍的に進展している。構造緩和はアモルファス物質特有の物理現象であり、金属ガラスの様々な物性に影響を及ぼすので学問的な意義はもちろんであるが、応用の面からもその解明は重要である。例えば、金属ガラスの塑性変形のモデルの一つとして、以前にArgonが提唱したSTZ (Shear Transformation Zone)モデルが有力とされている。このモデルは、金属ガラス中には融体のガラス化の際に凍結された密度の揺らぎ (free volumeと呼ばれる原子間距離の大きな空隙) の大きなSTZが局所的に存在し、これが剪断帯発生の起点とする考えである。したがって、構造緩和の機構を解明することは組成変形の微視的機構を研究することに繋がっている。

バルク金属ガラスの構造緩和は、原子の集団的励起による緩和と、原子個々あるいは小さな原子集団による緩和とに分けられる。これらの構造緩和を調べる方法は静的な手段による場合と、動的な手段による場合とがある。前者は、熱的な励起、あるいは何らかの、多くは力学的な外場を印加する場合である。動的な手段は、周期的な外場、金属の場合はほとんどが力学的な外場に対する応答を調べる方法である。ガラス転移温度 $T_g$ 近傍の高温領域では、粘性値が $10^{12}$  Pa $\cdot$ s近くにまで高くなり、原子の移動がし易くなるために緩和時間 $\tau$ が短くなる。 $\tau \approx 10$  s程度になると通常の静的な手段では緩和過程を時間的に追うのは困難である。このような温度領域および緩和時間が1 s以下となる過冷却液体領域では、周波数を変化させ

て力学的エネルギーの共鳴吸収を測定する動的緩和測定が有力である。本研究では、熱量計で決められるガラス転移温度から60 K程度低温領域までの静的緩和過程を調べている。この温度領域の緩和過程は、静的な手段では主として集団運動による緩和が観測される。この緩和過程は、過冷却液体領域における動的な緩和測定で観測される $\alpha$ 緩和に対応すると考えられており、本報告でも $\alpha$ 緩和と呼ぶ。静的 $\alpha$ 緩和の動力学的特徴は、①等温緩和過程が拡張指数型緩和関数（Stretched Exponential Type Relaxation Function, SET緩和関数と略する）、 $\Phi(t)=\exp[-(t/\tau)^\beta]$ 、で経験的に表せること、②緩和時間 $\tau$ 、Kohlrausch指数（緩和指数） $\beta$ の大きな温度依存性、などである。 $\tau$ の温度依存性は一般にVogel-Fulcher-Tammann (VFT)式、 $\tau = \tau_0 \exp[D^*T_0/(T-T_0)]$ 、でよく表せる。温度依存性をArrhenius式、 $\tau = \tau_0 \exp(E/RT)$ 、を使って表すこともできるが、この場合には $\tau_0 \approx 10^{-30}$  s、 $E \approx 400 \sim 600$  kJ/mol程度となり、物理的に解釈することが難しい値となる。緩和指数は温度と共に大きくなり、 $T_g$ 付近では0.9に近い値となる。緩和指数の値が小さいほど緩和時間の分布に広がりがあるので、静的 $\alpha$ 緩和過程は温度に依存した異なる緩和時間分布を持つ緩和過程である。同一の温度領域で発現している緩和過程を静的な測定と動的な測定で調べたとき、緩和の微視的な発現機構が同一である補償は無いが、一応同一であると仮定して静的、動的測定結果を比較するといくつかの基礎的データが整合しない。代表的な一つは上述の緩和指数の温度依存性である。

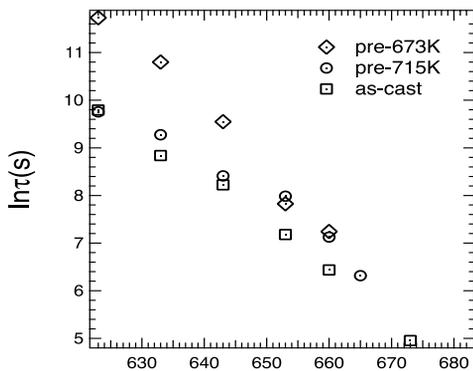


図1 Temperature (K)

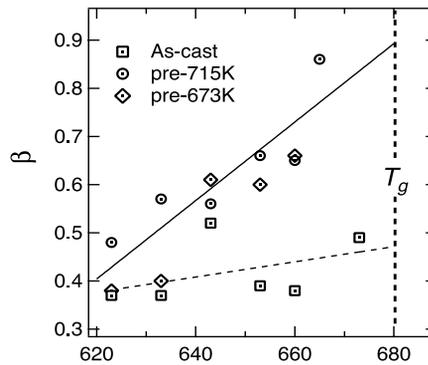


図2 Temperature (K)

$T_g$ 直上および直下の温度領域での動的測定では、緩和指数はほぼ0.5~0.6程度の定数となり、静的な測定結果と全く一致しない。動的測定ではas-cast状態の試料を用いるのが一般的であるが、静的測定では上に述べた理由で前焼鈍を行う。したがって、本研究では、試料の熱力学的な初期状態を変えるために、① as-cast試料を用いる、②過冷却液体領域で十分に緩和させる、場合について以前に行った $T_g$ 付近のガラス固体領域で十分に前焼鈍した場合と緩和挙動を比べた。試料は、傾角鋳造法で作製した直径8 mmのロッド状 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ バルク金属ガラスで、緩和過程は所定の熱処理の間に緩和した体積変化を室温で密度測定して調べた。熱分析（加熱速度0.33 K/s）により決定したガラス転移温度は $T_g=680$  Kであった。as-cast材、715 K・300 s前焼鈍材、673 K・1800 s前焼鈍材の体積緩和曲線をSET関数でフィットし、得られた緩和時間と緩和指数を温度の関数として、それぞれ図1 緩和時間 $\tau$ 、図2 緩和指数 $\beta$ 、に示す。緩和時間については $T_g$ に近い高温側では前焼鈍の違いは顕著ではないが、低温領域では大きな違いが見られ、as-cast材と715K前焼鈍材の緩和時間が著しく短い。また、緩和指数の温度依存性は、前焼鈍材で

顕著であり、また、715 Kと673 Kでの前焼鈍処理の違いは現れない。As-cast材の緩和指数は小さな温度依存性を示し、これは動的緩和測定の結果と一致している。したがって、静的・動的測定における緩和挙動の大きな相違点であった緩和指数の違いは、静的測定においてas-cast試料を用いることにより解消されたことになる。なお、静的測定における緩和時間、緩和指数の温度依存性に及ぼす試料の前処理依存性は、PEL (Potential energy landscape) の視点から定性的に説明できるようである。

新素材センターに滞在した期間の間に、横山嘉彦准教授、加藤秀実准教授と金属ガラスを含めて、一般のガラスの構造緩和機構について十分な議論をする機会に恵まれて多くの知識を深めることができました。また、牧野彰宏センター長や事務室の皆様にご挨拶申し上げますとともに、新素材センターの益々の発展を願っております。

### ◆ アモルファス磁歪層を用いた磁歪/電歪マルチ・フェロイック素子の検証



弘前大学北日本新エネルギー研究所  
准教授 久保田 健

私は弘前大学において、再生可能エネルギーを地産地消のカタチで実使用に供するための創電システムの構築に取り組んでおります。このミッションは地域社会に根付くことを念頭に、汎用技術を洗練された組み合わせでシステム化することを低コストで達成することが求められますが、新規なデバイスや革新的なシステ

ムのフィージビリティ・スタディもまた産業創出と学理的意義の観点で重要です。話を戻しますが、我々のグループでは再生可能エネルギー利用、とりわけ、環境発電とその関連技術の開発に取り組んでいます。一般論についてはマスメディアの情報に事欠かないため省略しますが、一つだけ言及するとすれば、電力利用に由来する“目に見える利便”の獲得のためには、ある程度大きな量が必要であるのに対し、環境発電エネルギーの体積出力密度（または面積出力密度）は、化石燃料を源とするそれと比して2桁以上も下回る希薄なものである点です。そのため、純粋な創電技術のほかには、発電機器や環境状態をリアルタイムにモニタリングし、その情報を診断・送信する技術が、得られた電力の利活用の方法の一つとしてあり、我々はマルチ・フェロイック素子を用いてこれに挑戦しています。

マルチ・フェロイック素子とは、強誘電体、強弾性体や強磁性体といった、いわゆるフェロな物性を有する素材のその独自機能性を複合させた材料の総称であって、本来は共存し得ない2つ以上の物性を素子化することによって兼備させた材料です。我々が作製している素子は強誘電体（圧電材）と強磁性体（磁歪材）の複合材であって、素材自体の機械変形（伸縮）を介して電気分極と磁気分極を相互に変換できます。この素子の仕事・役割を研究の位置付けから噛み砕いて説明すれば、磁歪材が外界に存在する大小様々な変動磁界によって磁化する際に生じる磁歪伸縮、つまり機械的変形を強誘電体が感受して歪み、結果として圧電材の表面に接続した端子に電圧（電力）を発生させることです。

ここで、素子の性能を左右する主要因子は、磁歪層と電歪（圧電）層それぞれの基本性能、および磁歪層と電歪層の機械結合度の大きく3項に分けられます。磁歪層に着目すると、電歪層に大きな歪を与え

るためには磁歪層の発現可能な飽和磁歪定数が大きいことが求められます。しかしながら、図1に示すように、高磁歪Fe-Pd合金と圧電PZTを積層した素子における磁気電気効果 (Magneto-electric (ME) effect) 由来の発生電圧は、試料厚みに強く依存すること、ならびに、積層方法の別 (2~10mm厚薄膜はスパッタ直接蒸着、30mm厚ribbonはエポキシ樹脂接着) にも強く影響を受けることがわかります。加えて、結晶性の高磁歪Fe-Pd合金では $100 \times 10^{-6}$ を遥かに超える大磁歪を発現可能でありながら単位磁界あたりの磁歪発現量、つまり磁歪感受率は大きいとはいえ、結果として発生電圧は低くなり、尚且つ、磁歪感受率の高い領域で動作させるためには強大なバイアス磁界が必要となることが理解されます。

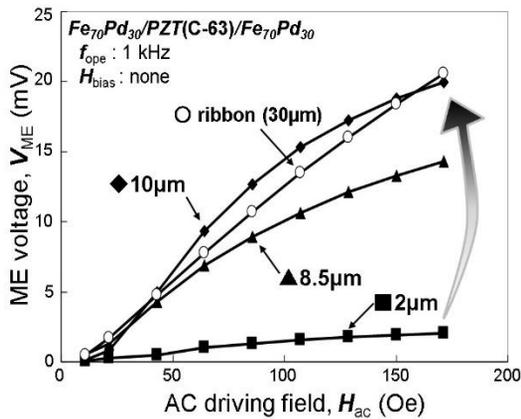


図1 Fe-Pd/PZT/Fe-Pd複合素子における発生電圧の直流バイアス磁界および磁歪層厚み依存性と接合種別の影響。

今回、金属材料研究所にて研究従事させていただいた内容は、このマルチ・フェロイック素子の創製・高性能化とそれによる小型磁界センサ/発電デバイスの開発に係るものであって、特に磁歪層に着目し、低磁界で磁歪が飽和可能な高磁歪系Fe基バルクアモルファス合金を用いた複合素子を作製し、磁界感受性能および発電性能に関する基礎的な特性調査を行いました。以下にその内容をまとめます。

磁歪層として用いた合金は $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$  (at%) であって、アーク溶解法で作製した母合金インゴットを大気中液体急冷法に供し、種々の厚み (18~190mm) をもつ10mm幅の連続薄帯とした。

PZTとの複合素子化に先がけて、単ロール法で作製した薄帯試料は95mm厚までであればアモルファス単相を維持することをX線回折による相同定および熱分析による結晶化発熱量から確認した。90mm厚以下のアモルファスFeSiBP磁歪層を積層した素子は、急冷直後の薄帯を磁歪層とし、圧電層であるPZT (富士セラミクスC-3, 260mm厚) の両面にエポキシ樹脂で接着したサンドイッチ構造の3層型とした。

図2は作製した素子における発生電圧 ( $V_{ME}$ ) の直流バイアス磁界依存性を示す。ここでは典型例として、磁歪層の厚みの極端に異なる2試料について、図1での実験条件と同じ条件 (駆動磁界1.00e, 1kHz) 下で測定したものについて示してある。図にみるように、磁歪層の厚みが異なることでその磁界応答性は顕著に異なるが、電圧の極大値を示すバイアス磁界 ( $H_{bias}$ ) の強磁界側への遷移の主要因は反磁界効果である。これと併せて、90mm厚の磁歪層を有する試料では27mm厚試料と比して、見かけ上の極大値はやや低下するものの、これも有効磁界の差異に因るものであって、

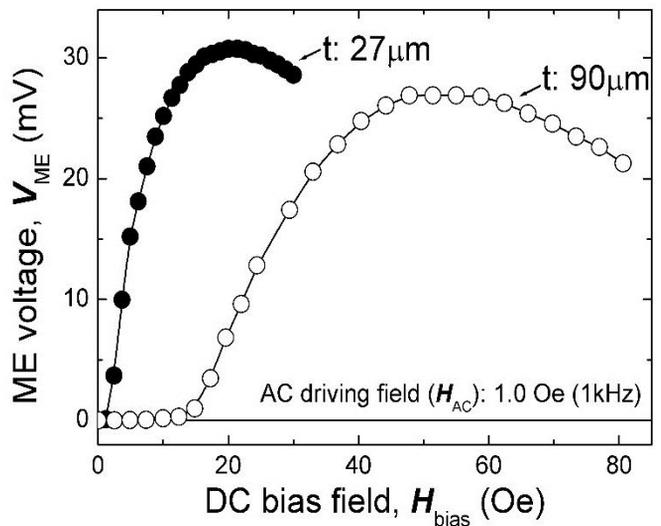


図2 FeSiBP/PZT/FeSiBP複合素子における発生電圧の直流バイアス磁界依存性。

同一の有効磁界で規格化すれば90 $\mu$ m厚試料が27 $\mu$ m厚試料の電圧値と同等かそれ以上の値となることがわかった。ここで磁歪層の厚い試料が薄い試料よりも優勢となる原因については、磁歪層と圧電層の体積効果にあって、磁歪層の厚い試料の方が圧電層の変形に寄与する応力を高く取れるためである。また、図1と図2の比較から、採用したPZTのソフト/ハードの別を踏まえても、 $30 \times 10^{-6}$ 程度の飽和磁歪を有するFeSiBPアモルファス合金を用いた場合の方が発生電圧は高く取れること、および低バイアス磁界・小駆動磁界で効率的に動作可能であることも理解された。

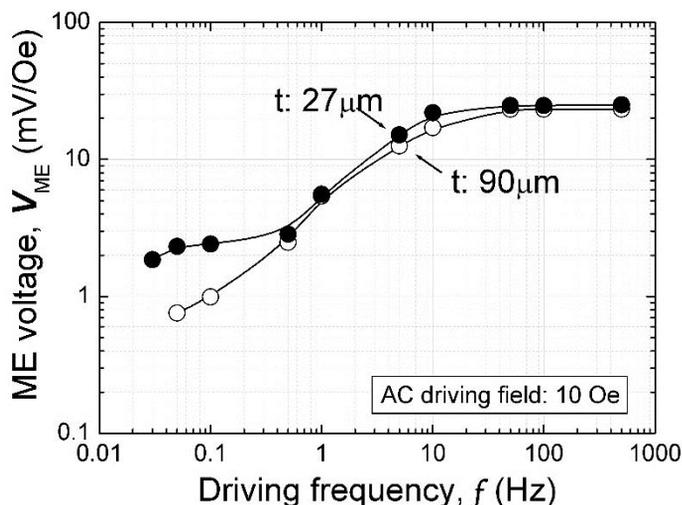


図3 FeSiBP/PZT/FeSiBP複合素子における発生電圧の駆動磁界周波数依存性。

図3は同一素子における発生電圧の周波数依存性を示したもので、 $H_{AC}$ は100e、 $H_{bias}$ は図2の最適条件（27 $\mu$ m厚試料で200e、27 $\mu$ m厚試料で500e）としている。ここから、使用するPZTと構成回路で一意的に決定されるカットオフ周波数の影響を受けるため、10Hz未満の低周波側での発生電圧の低下はみられるが、1Hzにて数mVが取れることがわかった。また、ここでは示さないが厚い磁歪層を用いた素子でS/N比が高く、0.05Hz程度までは明瞭な線形性が確認された。他方、10Hz以上の

領域では、図2の値（25~30mV）とほぼ等価な発生電圧値を安定的に示していることがわかった。さらに、本素子は構造共振点（70kHz付近）において約1300mV/0eの値を示す。今後、磁歪層への最適熱処理や積層接合方法の再検討などによって、素子の基本性能の向上を図ってゆく。

平成25年10月からの6ヵ月間、金属材料研究所に委嘱准教授として素材開発に係る研究機会に恵まれましたことは、システム化研究に傾倒する向きのある最近の私にとって至極の喜びであり、とても充実した日々を過ごしたように思います。この貴重な機会を与えて下さった新素材共同研究開発センター長の牧野彰宏教授をはじめ、研究を遂行する上で必要な諸手続き・諸作業に便宜を図っていただきましたセンターのスタッフ皆様に感謝申し上げますとともに、皆様の今後のご活躍と貴センターの益々の発展を願っております。

## 各展示室見学・視察一覧

2014 5/7 マテリアル・開発系1年生 32名

新素材共同研究開発センターニュースvol.3  
2014年5月31日

東北大学 金属材料研究所  
附属新素材共同研究開発センター

〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1  
TEL 022-215-2371/FAX 022-215-2137  
E-Mail [crdam@imr.tohoku.ac.jp](mailto:crdam@imr.tohoku.ac.jp)  
URL <http://www.crdam.imr.tohoku.ac.jp>