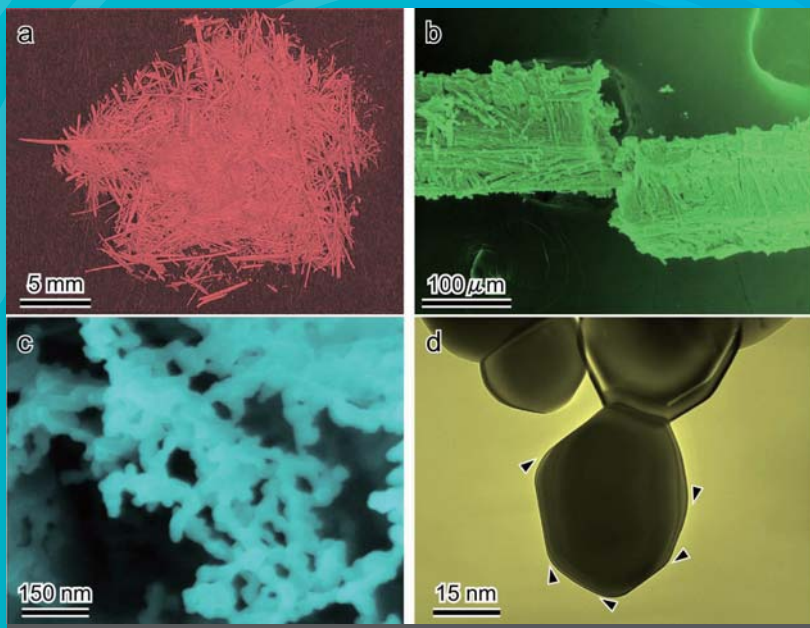


金属ガラス ニュース

ARCMG Newsletter

総合研究センター

vol. 10
2010. 11



有機-無機転換プロセスによるZnOナノ・チェーン結晶の顕微鏡観察(a)光学顕微鏡(b,c)走査型電子顕微鏡像(d)透過型電子顕微鏡像

CONTENTS

- 活動成果：超低損失・高磁束密度ナノ結晶軟磁性材料の開発に成功、実用化へ
- 活動報告：趙 乃勤先生・春山 修身先生による「金属ガラスNEDO特別講座講演会」開催
 - 活動報告：科学・技術フェスタ in 京都 出展
 - 就任のご挨拶：湯蓋 邦夫
- H22年度前期客員研究員 研究成果報告：春山 修身
- H22年度外国人客員研究員 研究成果報告：趙 乃勤
 - 各種受賞・表彰
- 展示室見学・視察 一覧

活動成果

◆ 超低損失・高磁束密度ナノ結晶軟磁性材料の開発に成功、実用化へ

金属ガラス総合研究センター 牧野教授の研究グループは、約 95%（重量%）の Fe で構成され、かつ、レアメタルを一切含まない新規なナノ結晶軟磁性材料の開発に成功しました。本材料は 1.8~1.9T の高い磁束密度を有すると同時に、その磁心損失（鉄損）は従来材料と比較し 1/2~1/3 と極めて低く、優れた軟磁気特性を有しています。さらに、脱レアメタル化の達成と大気中での製造が可能であることから、原料・製造コストは従来のナノ結晶軟磁性材料と比べて極めて安価と推算され、早期実用化に向け企業との共同研究を加速化しています。現在、国内消費電力のうちの 3.4%がモーターやトランスに使用される磁心材料による損失であり、これは国内 CO2 総排出量の 2%以上に相当します。他方、磁心材料には 100 年以上にわたり高い磁束密度をもつケイ素鋼が使われてきましたが、その改善は飽和状態にあり、また、新たな HEV や EV 用モーターの高効率化や高性能化の高いニーズと相まって新たな軟磁性材料が切望されてきました。本材料は、低炭素社会実現に貢献するだけでなく、地球資源の観点からも有用な材料になるものと期待されます。

本研究の関連記事は、日経、日刊工業、日経産業、化学工業及び河北新報、各新聞に 5 月 20 日から 7 月 28 日まで計 7 回掲載されました。

活動報告

◆ 客員教授 趙 乃勤先生・春山 修身先生による「金属ガラス NEDO 特別講座講演会」開催

平成 22 年 8 月 26 日、COE 棟セミナールーム 1 において「金属ガラス NEDO 特別講座主催講演会」が開催され、金属ガラス総合研究センター客員教授の趙 乃勤先生（天津大学 教授）、春山 修身先生（東京理科大学 教授）にご講演いただきました。

趙先生は、機能的複合構造材に関する研究を専門とされ、これまでにカーボンナノチューブやポーラスシリコンを金属材料と複合化することで、元の素材の強度、電気伝導性、生体親和性といった機能を向上化、または新たに付与した高機能複合材料の開発研究をされており、さらに最近では CVD 法によるナノ構造体のその場合成法の確立とその機能性について研究されています。今回は“Metal Matrix Composites Reinforced with CNTs In-situ Synthesized by CVD”と題し、CVD 法によるカーボンナノチューブ複合強化型金属性複合材料の創製に関する内容を中心にお話をいただきました。

春山先生は、金属ガラスのガラス転移現象や構造緩和現象に関する研究を専門とされ、非晶質化に超急冷を必要としない金属ガラス合金における非晶質構造の安定化機構の解明に注力されています。これまでに、非晶質相が本質的に内包する自由体積に着目し、作製条件や熱履歴により非晶質相の熱的安定性や密度が変化することと自由体積量との相関について明らかにするとともに、ガラス相中の非晶質構造が均質な単相ではないことについても実験・理論の両面からアプローチし、明らかにした実績は高い評価を受けておられます。今回は“金属ガラスの静的構造緩和機構とガラス転移”と題し、最新の研究動



向を含めてお話いただきました。

今回の講演会はナノ構造体の組織制御や金属ガラスの構造・安定化機構に関する内容であったことから、金属ガラスやその関連分野に携わる研究者を始め、多くの学生の皆さんに聴講していただきました。

◆ 科学・技術フェスタ in 京都に出展

平成 22 年 6 月 5 日(土)に、国立京都国際会館にて行われた「科学・技術フェスタ in 京都」において、当センターはWPIと共同で出展をしました。この催しは平成 22 年度産学官連携推進会議の併設イベントとして行われたもので、関係者、出展者を含め 5, 121 人が集いました。金属ガラスのかたまりや実用製品の展示を行い、多くのお客様にお立ち寄りいただき研究成果に触れていただくことができました。



就任挨拶

金属ガラス総合研究センター バルク結晶構造制御材料研究部

准教授 湯蓋 邦夫

10 月 1 日付で金属ガラス総合研究センター ナノ構造制御機能材料研究部からバルク結晶構造制御材料研究部の准教授に着任致しました。これまでは、「透過型電子顕微鏡観察による結晶構造解析」をメインテーマとして研究を遂行してきました。アモルファス構造を有する金属ガラスから整然と原子が配列した単結晶まで、広範囲にわたる無機材料を研究対象にしてきました。

顕微鏡観察の最大の魅力は、微細組織や原子配列を「直視する」ことにあります。これまでの観察を通じて、奇妙な材料組織、美しい結晶を目の当たりにしてきて、「材料」を「作る」ということの奥深さをより一層感じていました。長年「解析」を中心に研究を行ってきた私にとって、きれいな結晶、大きな結晶を作り出すことはずっと憧れでした。せっかく頂いた機会なのでこれを生かして、何とか自分自身でも結晶材料を作り出していきたいと思っています。着任しました「バルク結晶研究部」と「結晶作製研究ステーション」は、これまでに前任の宍戸 統悦先生の献身的な努力の結果、大きな成果を残してきました。今後も、結晶合成研究の全国的にも貴重な拠点として、さらに成長を続けていけるよう研究の充実に努めて参りたいと考えています。

本センターにおきまして、全国共同利用は非常に重要な位置づけにあります。金属ガラスから単結晶まで非常に多岐に渡る材料を研究する貴重な研究機関で、種類の異なる数々の試料作製装置から、最近導入された最新鋭の分析装置まで備えて



います。そして、全国各地の大学から民間企業まで多くの研究者の方々が、「面白い」材料を携えて集まってきます。耳学問ですが、いろいろな研究の話題に触れることが出来ることは、私にとって非常に貴重は経験です。身近なところに様々な専門の先生がいらっしゃることは何かにつけて心強く感じています。本センターの職員として、分野の異なる研究者間の橋渡しが出来たらと思っています。

私自身、微力ではありますが、結晶作製研究ステーションの職員の方々といっしょに頑張っていきたいと思います。当センターとマテリアル・サイエンスの発展に少しでも貢献出来るよう努力いたす所存です。どうぞ皆様方の御指導、御支援をよろしくお願い申し上げます。

H22 年度前期客員研究員 研究成果報告

強塑性変形した Zr-基金属ガラス中の free volume

東京理科大学工学部 教授 春山 修身

平成 22 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下さった後藤孝センター長をはじめとして、客員教授としての招聘ならびにさまざまな実験研究に便宜を与えていただきました、横山嘉彦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にまとめますと次のようになります。

ある種のバルク金属ガラスでは、試料に大きな応力を印加すると試料内部に shear band が多数形成されて塑性変形が進行することは、試料表面および内部の SEM

観察などから明らかにされています。このとき、伝播する shear band の先端領域では剪断応力の集中によりガラス転移温度が低下してガラス転移が起こり、この領域が過冷却液体となることが分子動力学計算から予想されています。また、Sn 結晶を分散させたバルク試料を破断させてその破断面を観察すると Sn 結晶が融解していた、という報告もあります。

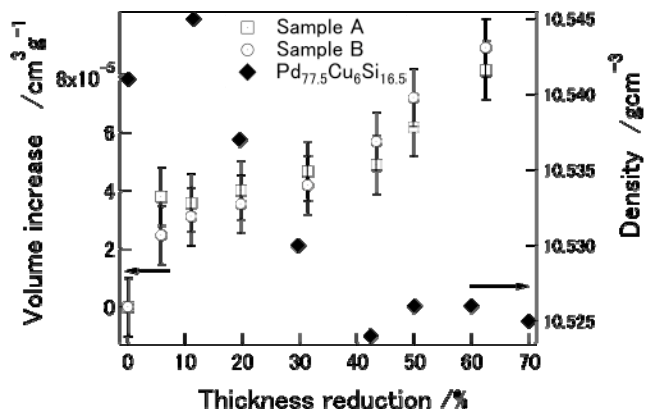


図 1

で変形しました。変形試料の密度を as-cast 材と比較したところいずれも密度は減少し、体積変化に換算すると図 1 のような結果を得ています。変形量の少ない領域での結果が Pd-Cu-Si と異なるのでこの領域ではさらなる研究が必要と思われるのですが、変形が進行するにつれて体積は増加し、60%の変形量では約 0.06%の体積増加を示しています。これらの実験結果は、詳細な機構はまだ不明ですが、強度の塑性変形により as-cast 試料中の free volume に加えて新たに free volume

バルク金属ガラスの強塑性変形により、試料の部分的な過冷却液体化や場合によっては融解を生起する場合は、当該部分に再ガラス化が起こります。従って、このときに凍結される free volume の量および性状は as-cast 材に比べて同じなのかという疑問が生じます。以前、約 0.3 mm 径の Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} 金属ガラスを線引き加工により塑性変形させたときの密度変化が報告されました。その結果を図 1 に示しますが、変形量が約 10%までは密度は増加して体積は収縮しますが、そののち体積は膨張し、約 50%の変形量では体積は約 0.15%増加しています。本研究では、12 mm 径の Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ から約 1.5 mm の厚さに切り出した試料を室温での cold-rolling により約 5%から 60%ま

が生成されたことを示唆しています。図2は、as-cast 試料および60%変形試料の Heat flow 曲線 (rate: 0.33K/s) を示します。変形試料では、高温領域での発熱量が増すと同時に、かなり低温領域 (約 400K) からの発熱が現れます。図3は、10mm 径、厚さ約 1mm の $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ バルク金属ガラスを High-Pressure Torsion (HPT) によりねじり変形した (回転数一回) 試料の比熱曲線を as-cast 材と比較した図です。過冷却液体領域での比熱の違いは、変形した試料の表面

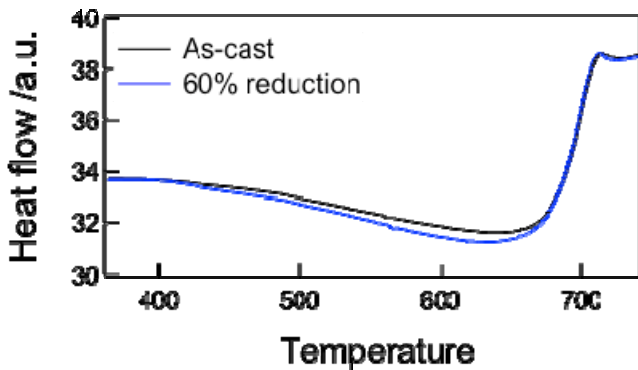


図 2

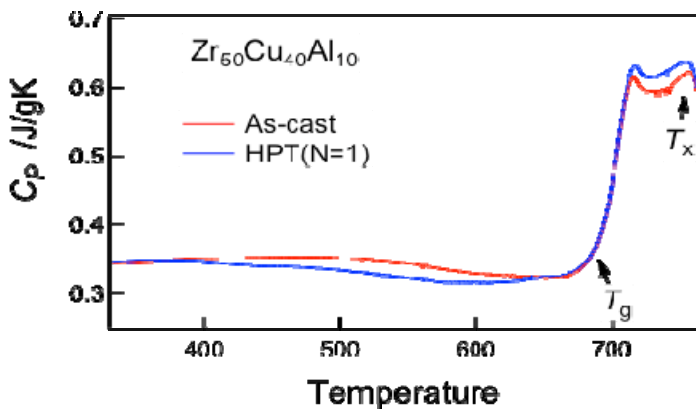


図 3

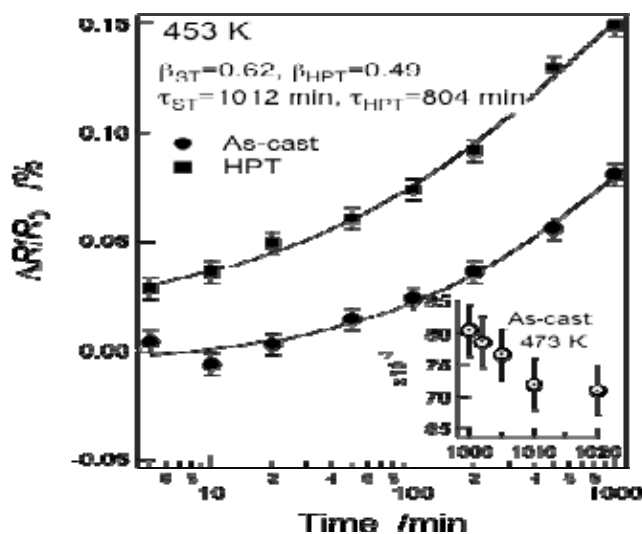


図 4

に変形用治具からの結晶不純物が付着しているためです。図2と同様に低温領域からの発熱ピークが現れていますが、発熱量は60% cold-rolled 材より多いようです。これらの低温領域における発熱現象は、Chemical Short Range Ordering (CSRO) を示すアモルファス合金に共通して見られます。図4は、as-cast および HPT 材 (回転数一回) を 453 K で所定の時間焼鈍した後に、室温 (303 K) での残留電気抵抗を測定した結果です。電気抵抗は時間と共に増加し、最大 1000 分間の測定では、抵抗変化曲線は図中に示したように stretched exponential 型の緩和関数でよく表せます。また、図中には as-cast 材を 1000 分間焼鈍した後に、温度を 473 K に升温させて測定を続けたときの变化挙動も示しています。473 K では、電気抵抗は一時的に減少しますが、この特徴は焼鈍温度を変えたときにアモルファス合金が示す CSRO 挙動と一致しています。また、HPT 試料では抵抗変化が as-cast 材に比べて大きくなり、同時に、緩和指数 (β) と緩和時間 (τ) の減少が見られ、これらはガラスの塑性変形によって新たに形成された free volume により CSRO 形成過程が助長されたものと解釈されます。

強度に塑性変形したバルク金属ガラスの体積変化、熱測定により新たに free volume が形成されることは間違いなく、また、熱測定曲線に見られる低温領域での発熱は、free volume を媒介した CSRO 過程であることが電気抵抗測定から示唆されます。

金属ガラスセンターに滞在した期間の間に、横山嘉彦准教授とガラスの塑性変形機構や、free volume の緩和機構などについて十分な議論をする機会に恵まれ、多くの知識を深めることができました。また、牧野彰宏教授や事務室の皆様、X 線測定をして頂いた村上義弘様に感謝申し上げますとともに、金属ガラスセンターの益々の発展を願っております。

CNTs in-situ synthesis on Metal and metallic glass by CVD for bulk composites fabrication

Prof. Naiqin Zhao

School of Materials Science and Engineering, Tianjin University China

I visited IMR of Tohoku University from July to August, working on the area of metal and metallic glass composites reinforced by in-situ synthesized carbon nanotubes (CNTs).

Carbon nanotubes have attracted much attention during the past decade because of their unique mechanical, chemical, and electrical properties. Of particular interest is the use of CNTs in the reinforcement of composites as a means of overcoming the performance limits of conventional materials. Recently, metal matrix composites with CNT reinforcement have generated significant interest. Several fabrication routes such as powder metallurgy, hot pressing, pressure-less infiltration, and spray forming have been used to fabricate the metal matrix composites with CNTs. However, the strengthening efficiency of CNTs for the composites is not comparable to the theoretical predicted values. The challenge remains to disperse the ultra fine CNTs uniformly in the microstructure when bulk manufacturing processes are applied.

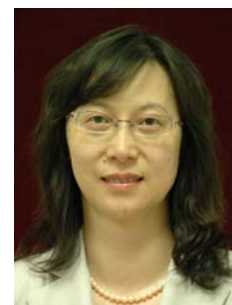
During the last five years I have been involved in developing and applying a new method, named CNTs in-situ synthesis, for synthesis of CNTs by chemical vapor deposition (CVD) with metal catalyst directly on metal matrix powder, for obtaining an uniform distributed composite powder for the bulk composite fabrication. This unique in-situ synthesis of CNTs in a matrix is particularly suitable for the fabrication of CNT-reinforced metal matrix composites, because the desired dispersion of CNTs can be rather easily achieved. We have investigated how to control the structure, size and yield of carbon nano products during CVD, including the matrix, catalyst, carbon resource and carry gases, etc. The influence of the substrate of catalyst on the carbon nano structure synthesis,

including metals, such as Al, Cu, Mg, Ag, Ti has been studied. The bulk composites from above composite powder have been prepared by powder metallurgy process.

I have been carrying on the following works during the two months:

1) The possibility for synthesizing the CNTs on metal glass matrix has been investigated. It is a new challenge for the synthesis of CNTs on the metal glass, since the matrix should keep the amorphous during the synthesis temperature. The carbon nanostructures have been synthesized by CVD process in several amorphous powders, as shown in Fig.1. It is noticed that the kinds of substrate and the synthesis conditions, such as temperature and gas ratio, influence the results obviously. I found that the iron magnetic powder itself has the catalytic function, thus the carbon nanotubes can be synthesized without the additional catalyst. Unlike the CNTs with well crystallized structure, synthesized on the crystal metal matrix, the CNTs grown on the amorphous iron powders have amorphous structure, as shown in Fig.2, which is the first time finding the special structure. The further experiments concerning with the properties and specific microstructure characteristics of the amorphous CNTs are carrying on and a research paper is preparing.

2) The main problem for powder metallurgy process to make the bulk composite materials is the large porosity since the CNTs inside. New processing is needed expect the cold or hot press for decreasing the porosity. I have used SPS equipment in IMR to improve the properties of the in-situ CNTs/Al composites. The subsequent hot extrusion process is carrying on in Tianjin University for improving the properties.



Besides, I visited Prof. Akira Kawasaki in Department of Materials Processing in Tohoku University, Prof. Katsuyoshi Kondoh in Osaka University, as well as Prof. Bunshi Fugetsu in Hokkaido University, whom are working in the CNTs reinforced metal composites also. I had discussions with them and have found the collaborations between Tohoku University, Tianjin University and the other institutes in the area of metal and metallic glass composites reinforced by CNTs.

My work has been supported by Prof. A. Makino who provided the metallic glass powders and experiment equipments; Dr. Xie Guoqiang gave the great help for the use of SPS equipment; I wish to thank all the consultation and support by President A. Inoue, Prof. M. Niinomi, Prof. Chiba A. and Dr. Wei Zhang in IMR, Prof. Minwei Chen in WPI. Prof. Xin min Wang helped me in whole period during I was in IMR. Also, thank Ms. Y. Chiba for all her spontaneous help. Thanks all of them.

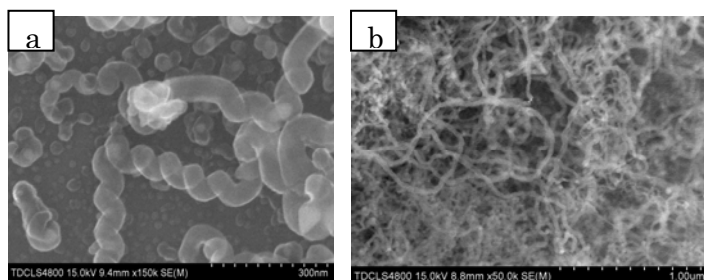
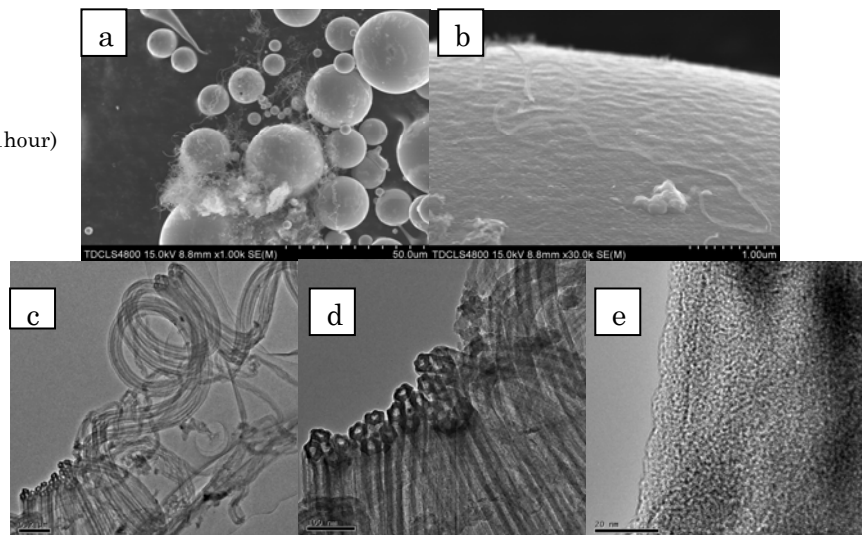


Fig.1 Carbon nanostructures synthesized by CVD on the metallic glass powders
(a) on ZrCuAlNi matrix
(b) on Fe-base magnetic powder matrix

Fig.2 The amorphous carbon nanotubes grown on iron-base magnetic powder (IMP) by CVD (Growth condition: without additional catalyst, C_2H_2 as carbon resource, $C_2H_2:Ar=60:100$, $500^\circ C$ 1hour)
(a) SEM image of IMP with the carbon product;
(b) surface of IMP showing the nano islands of iron possibly as the catalyst for the CNTs growth., (c) the long helical carbon product on (a) (TEM), (d) the large magnification of (c) showing the hollow tubes,
(e) the large magnification of (d) showing the amorphous structure of the CNTs



各種受賞・表彰

●2010年7月

JPSJ Paper of Editors Choice "Quasicrystalline Tenfold Symmetry Order in Boron Compounds"

Yoshinobu MIYAZAKI, Jupei OKADA, Eiji ABE, Yoshihiko YOKOYAMA, and Kaoru KIMURA

●2010年7月4日

The 17th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM2010) Poster Prize : Sangmin Lee

●2009年8月27日

Best Poster Presentation Awards (IUMRS-ICEM2010) "Nature-Mimetic Flux Growth and Photocatalytic Application of Layered KNb_3O_8 Crystals" : Sayaka Suzuki, Katsuya Teshima, Akiko Yamaguchi, SunHyung Lee, Kunio Yubuta, Toetsu Shishido, Shuji Oishi

●2010年9月20日

Tohoku Univ. GCOE & Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS Best Poster Award

Zhang Zeqiang, Sharma Parmanand, Kubota Takeshi, Makino Akihiro, Inoue Akihisa

●2010年10月9日

日本歯科理工学会第55回学術講演会発表優秀賞「Tiの弾性率と耐食性に及ぼすHf添加の効果」: 白石孝信、宍戸統悦、篠崎信也、藤田剛史

展示室見学・視察 一覧

- 2010
- 5/17 兵庫県立大学事務局事務部長 川崎 浩二郎様
- 5/26 上海交通大学工学部長他 8名
- 6/8 Russian Academy of Science Siberian Branch 3名
- 6/9 大連理工大学書記他 4名
- 6/22 超電導工学研究所 他9名
- 7/5 ミシュラン社 C.Benard氏他 1名
ミシュランリサーチアジア M.Thiebaud氏他 2名
- 7/14 仙台向山高校理数科学生他 41名
- 7/20 釜石市議会経済常任委員会他 10名
- 7/28 第80回金研夏期講習会記念見学会参加者 産業振興部工業振興課係長他 7名
- 7/29 仙台高等専門学校教育研究技術支援室 小山真二郎様
- 8/18 韓国Pukyung大学 学生1名
- 9/13 新日鉄(株)技術開発本部 木村正雄様
- 9/17 三菱マテリアル(株)銅加工事業部技術部長 駒林正士様他 2名
- 10/1 チタノミックス研究会 豊橋商工会議所産業振興部長 伊藤和明様他 6名
- 10/25 ELvT School in Sendai見学会 仏 I N S A 大学他学生24名

金属ガラス総合研究センターニュース vol.10
2010年11月25日 発行

東北大学 金属材料研究所
附属金属ガラス総合研究センター

〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1
TEL 022-215-2371 / FAX 022-215-2137
E-mail arcmg@imr.tohoku.ac.jp
URL <http://www.arcmg.imr.tohoku.ac.jp/>