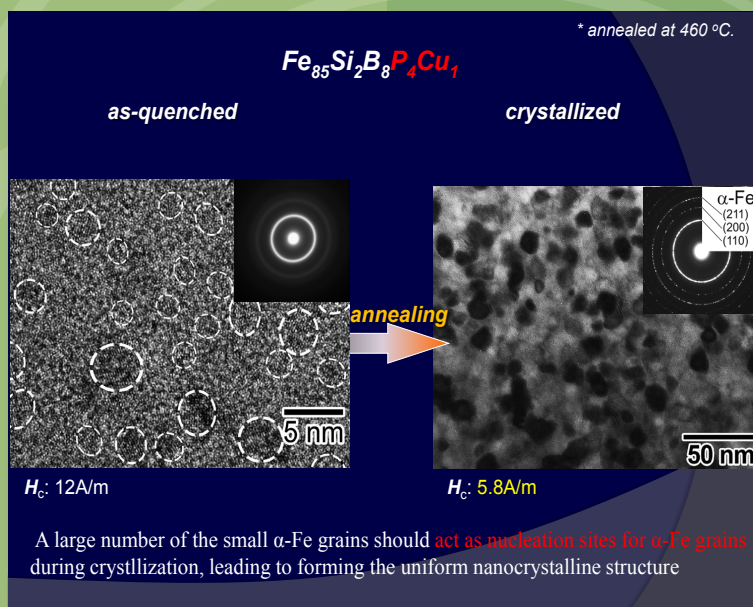


金属ガラスニュース

ARCMG Newsletter

総合研究センター

vol. 11
2011. 5



高磁束密度かつ超低鉄損な93mass%以上の高Fe濃度Fe-Si-B-P-Cu
ナノ結晶合金薄帯における熱処理前後の透過型電子顕微鏡像とその
保持力

CONTENTS

- ニュース: 金属ガラス総合研究センター展示室リニューアル
- 表彰: 金属ガラス総合研究センター第5回共同利用研究課題最優秀賞表彰
- 活動報告: 客員准教授 Lupu Nicoleta先生による「金属ガラスNEDO特別講座講演会」開催
- 活動報告: 金属ガラスNEDO特別講座H22年度活動成果報告
 - 就任のご挨拶: 金 成哲
 - H22年度後期客員研究員 研究成果報告: 山崎 徹
 - H22年度客員研究員 研究成果報告: 大平 重男
- H22年度外国人客員研究員 研究成果報告: Vargas Garcia Jorge Robert・Lupu Nicoleta・Kim Hyoung-Seop
 - 各種受賞・表彰
 - 展示室見学・視察 一覧

平成23年3月11日には、東北地方太平洋沖地震により、本センターも少なからず損害を被りましたが、本センター職員は一致団結して、この未曾有の災害を乗り越え、前進しております。

今後とも益々努力してまいりますので、ご支援ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。

金属ガラス総合研究センター
センター長 後藤 孝

ニュース

金属ガラス総合研究センター展示室リニューアル

金属ガラス総合研究センターでは、現在年間約200名程の見学者を受け入れております。近年、展示物が増加してきたこと、見学者からの「材料を作製している様子を見学したい」という希望を受け、展示物と実験の様子が見学出来る展示室を目指し、昨年度から大々的な改修工事を進めております。従来の展示室よりも展示スペースを倍増させ、大勢のお客様がお見えになられても対応可能となりました。また、展示室と隣接している実験室との境をガラス張りにすることにより、単ロール液体急冷法によるアモルファス合金リボンの作製やバルク金属ガラスの鑄造風景を見学することが可能になりました。(文責：横山 嘉彦)



表彰

金属ガラス総合研究センター第5回共同利用研究課題最優秀賞表彰

平成23年5月23日、金属ガラス総合研究センター共同利用研究課題最優秀賞表彰式が行われました。

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上げた採択課題を候補とし、その中から2件程度を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共同利用研究課題最優秀賞として表彰するもので、平成22年度は下記の2名が受賞されました。



「金属ガラス粒子を分散させた磁性体マイクロパターンの光造形とテラヘルツ波制御」

大阪大学接合科学研究所 桐原 聡秀 (共同研究対応教員 加藤 秀実)
「RNbO₄:Mn の合成と磁性に関する研究」

九州工業大学大学院工学研究院 古曳 重美 (共同研究対応教員 湯蓋 邦夫、宍戸 統悦) (文責：横山 嘉彦)

活動報告

◆ 客員教授 Lupu Nicoleta 先生による 金属ガラスNEDO特別講座講演会開催

平成 22 年 12 月 9 日、COE 棟セミナールーム 1 にて「金属ガラスNEDO特別講座学内講演会」が開催され、金属ガラス総合研究センター客員准教授 National Institute of Research and Development for Technical Physics 主任研究員 Lupu Nicoleta 先生にご講演いただきました。Lupu 先生には、“Fe-TM-B-based Glassy Alloys with Enhanced Soft Magnetic Properties” と題し、Fe 系非平衡軟磁性材料の開発研究とその発現する磁性物質に関する内容を中心にお話しいただきました。今回のご講演は金属ガラス/ナノ結晶を学ぶ学生の皆さんや、金属ガラス関連分野に携わる多くの方々が聴講し、またとない貴重な機会となりました。（文責：山浦 真一）



就任挨拶

◆ 金属ガラス総合研究センター 教育研究支援者

金 成 哲

私は今春、金属ガラス総合研究センター牧野研究室において博士課程を修了し、4月1日より牧野先生のもとで同センターの教育研究支援者として引き続きお世話になることになりました。

平成 20 年に工学研究科に入学して以来、学生として大変お世話になりました。牧野先生、山浦先生をはじめ、事務の方々、仲間の学生の皆さんに支えていただき、お陰様で大変充実した学生生活を送ることができました。

私の学生時代の研究テーマは、金属ガラス・アモルファス合金で被覆した新規な固体高分子型燃料電池用セパレータの創製と電氣的評価です。金属ガラスで被覆した新しい燃料電池セパレータを試作し、その評価を行いました。4月からは牧野先生のご指導の下、軟磁性ナノ結晶材料の製造技術に関する研究を行っております。牧野研究室で見出された Fe-Si-B-P-Cu ナノ結晶材料は優れた磁気特性を示し、実用化が望まれています。私は本研究室で見出されたナノ結晶磁性材料の主に幅広薄帯や粉末の作製技術に関する研究を幅広く行いたいと考えております。

金属ガラス・非平衡金属材料の錚々たる先生方が結集しているこの金研において、今後一年間研究生活を送れることは、私にとつて大変幸運なことです。これまで多くの諸先生方が築いて来られた歴史と伝統に恥じぬよう、また、自分らしさを忘れないよう、高い志を持って、当センターの発展に貢献すべく努力して参ります。今後ともどうぞ宜しくご指導の程お願い申し上げます。



金属ガラス NEDO 特別講座 H22 年度活動報告



金属ガラス NEDO 特別講座は平成 20 年 10 月に発足し、今春で早や三回目の春を迎えました。本 NEDO 講座は金属ガラス総合研究センター内に拠点を置いて活動を行っておりますので、これを機に本講座の昨年度(H22 年度)の活動報告をさせていただきたいと思っております。

●金属ガラス NEDO 講座の事業項目

金属ガラス NEDO 講座の活動は次の三つの研究開発および教育・人材交流業務から構成されています。

- 1) 周辺研究の実施：金属ガラス NEDO 講座を中心に繰り広げられる基礎的研究
- 2) 人材育成：金属ガラスに関する大学院講義・講演会の開催
- 3) 人的交流：民間企業との共同研究、公開講座・シンポジウム・懇親会開催による人的交流の促進

今までの金属ガラス研究成果の社会還元を目的に、具体的には、人材育成としては学内講演会の開催、東北大学リカレント教育講座・大学院講義、また、人的交流としては主にクリエイションコア東大阪および全国各地での金属ガラス公開講座の主催・共催を行っています。

●H22 年度活動内容

H22 年度は、まず学内講演会としては、7/20 (独 VACUUMSCHMELZE 社 Dr. Giselher Herzer)、8/26 (天津大学趙乃勤教授、東京理科大学春山修身教授)【写真 1】、12/9 (仏 National Institute of Research and



写真 1 8/26 趙乃勤教授 & 春山修身教授講演会 (写真は趙乃勤先生)

Development Dr. Nicoleta Lupu) に 4 名の先生方を講師に迎え、金研にて開催致しました。学内講演会は主に大学院生の皆さんだけでなく、金研スタッフからの参加も多数あり、平均して各回約 30 名の方々に集まっていたいただき、COE 棟 2 階のセミナー室が常に満員になりました。有難うございました。

また、講演会としては、仙台：2 回、東大阪：3 回、東京：1 回の主催・共催イベントを開催しました。【写真 2】は金研講堂にて 5/14 に開催しました「金属ガラス」イノベーションフォーラム・NEDO 講座合同講演会の様子です。この講演会では主に企業から約 60 名の参加があり、金属ガラス研究展開の現状と今後について議論されました。また、【写真 3】はクリエイション・コア東大阪にて 11/5 に開催しました金属ガラス公開講座からのひとコマです。大阪地区、特に東大阪にはものづくりに特化した中小企業が多数ありますので、沢山の方々に金属ガラスについて知ってもらい、共に新しいアプリケーションを創出することが出来たらと願い、この地を選びました。この講演会は H20 年度 NEDO 講座発足当時より継続して開催しており、実技講習パート担当の金研附属研究施設大阪センター早乙女研究室と組んで、H22 年度まで合計すると 11 回も開催しております！今年度は「金属ガラスの機能特性」



写真 2 5/14 「金属ガラス」イノベーションフォーラム・NEDO 講座合同講演会のひとコマ



写真3 11/5 クリエイション・コア東大阪金属ガラス公開講座（写真中の講師はワタクシメでございます。お粗末様です。）

東京市ヶ谷の日本大学会館大講堂にて開催しました。このシンポジウムでは金属ガラス研究者 5 名と日本大学側研究者 4 名が講演すると共に、日本大学からポスター発表、金研側からブース展示を多数行い、参加者数は約 150 名に上る非常に中身の濃い講演会でありました。【写真4】はシンポジウムの様子です。

講演会にはいつも多くの方々に聞きに来ていただけることから、新材料に対する世の中のニーズ・期待は大きいものなんだと実感しております。NEDO 講座のミッションの一つは「金属ガラスの成果普及」ですが、材料分野を除いてまだまだ金属ガラスの知名度は低く、もっと頑張らねばと思います。金属ガラスが 21 世紀の新材料としてさらに花開くことを、金属ガラス研究スタッフの一員としましては、願わずにはられません。

最後になりますが、H22 年度はメンバー構成に変化がありました。12 月いっぱいまで久保田健助教が弘前大学に准教授として栄転され、H23 年 3 月からは「新戦力」として横山雅紀助教が NEDO 講座に加わりました。H23 年度は本 NEDO 講座の最終年度になります。有終の美を飾れるよう、メンバー一同頑張りますので、今後どうぞよろしくお願い申し上げます。

（文責 山浦真一）

というテーマを掲げて、①環境機能性、機械的特性、②磁気特性、③加工性、生体適合性についての三回の講演会を開催しました。毎回約 40 名の企業研究者の方々にお集まりいただき、非常に盛況でクリコアからも「来年もやって YO！」といつも言われています。が、しかし、回数を重ねると段々マンネリ化してしまうので、主催者側としましては、何か新しい視点はないかといつも頭を悩ませる今日この頃です。（今年度はどういう趣向でやるか、考え中です。）

また、H22 年度最大の講演会イベントとして、H23 年 3/3 には、「日本大学ー東北大学合同シンポジウム～「医・歯・工」連携に向けた新材料の開発動向～」を

日本大学ー東北大学合同シンポジウム
「医・歯・工」連携に向けた新材料の開発動向

主催 日本大学産学連携知財センター (NUBIC)
東北大学産学連携推進本部
東北大学金属材料研究所金属ガラスNEDO特別講座
「金属ガラス」イノベーションフォーラム
日本大学理工学研究所
日本大学産学連携センター
2021年3月3日(水)
開講 13:00-18:00
交流会 18:00-19:00
料 無料 (ただし交流会参加費 2000円 各自負担にてお支払いください)

講演スケジュール

13:00-13:15	開会挨拶	日本大学
13:15-13:30	挨拶	東北大学
13:30-13:45	「産学連携」で新しい材料を開発する	日本大学
13:45-14:00	「産学連携」で新しい材料を開発する	東北大学
14:00-14:15	「産学連携」で新しい材料を開発する	日本大学
14:15-14:30	「産学連携」で新しい材料を開発する	東北大学
14:30-14:45	「産学連携」で新しい材料を開発する	日本大学
14:45-15:00	「産学連携」で新しい材料を開発する	東北大学
15:00-15:15	「産学連携」で新しい材料を開発する	日本大学
15:15-15:30	「産学連携」で新しい材料を開発する	東北大学
15:30-15:45	「産学連携」で新しい材料を開発する	日本大学
15:45-16:00	「産学連携」で新しい材料を開発する	東北大学
16:00-16:15	「産学連携」で新しい材料を開発する	日本大学
16:15-16:30	「産学連携」で新しい材料を開発する	東北大学
16:30-16:45	「産学連携」で新しい材料を開発する	日本大学
16:45-17:00	「産学連携」で新しい材料を開発する	東北大学
17:00-17:15	「産学連携」で新しい材料を開発する	日本大学
17:15-17:30	「産学連携」で新しい材料を開発する	東北大学
17:30-17:45	「産学連携」で新しい材料を開発する	日本大学
17:45-18:00	「産学連携」で新しい材料を開発する	東北大学
18:00-18:15	「産学連携」で新しい材料を開発する	日本大学
18:15-18:30	「産学連携」で新しい材料を開発する	東北大学
18:30-18:45	「産学連携」で新しい材料を開発する	日本大学
18:45-19:00	「産学連携」で新しい材料を開発する	東北大学

交流会の参加、本学参加費、参加申込は東北大学産学連携センター (NUBIC) までお問い合わせください。
申込は、info@nubic.nyu.ac.jp までお問い合わせください。
日本大学産学連携センター (NUBIC) 産学連携推進本部
〒102-8275 東京都千代田区九段南
産学連携センター 産学連携本部 産学連携センター
〒102-8275 東京都千代田区九段南
Tel: 03-5275-1300 FAX: 03-5275-4321
E-mail: nubic@nubic.nyu.ac.jp



写真4 3/3 日本大学ー東北大学合同シンポジウム～「医・歯・工」連携に向けた新材料の開発動向～（東京市ヶ谷 日本大学会館大講堂にて）

H22 年度後期客員研究員 研究成果報告

金属ガラスの塑性変形挙動

兵庫県立大学大学院工学研究科
物質系工学専攻・教授 山崎 徹



平成22年10月から平成23年3月までの6ヶ月間、附属金属ガラス総合研究センターの客員教授を務めさせて頂きました。平成23年3月は大震災の影響もあり、貴センターを訪問することが出来ませんでした。しかしながら、このような困難な状況の中にあっても、インターネットによる通信の復旧と同時に、貴センターの先生方との研究打ち合わせや事務局の皆様からの研究支援を継続して受けることができたことに感謝するとともに、心を打たれる思いが致しました。

今回、取り組んだ研究テーマは、金属ガラスやナノ結晶合金といった硬質材料に塑性変形時の加工硬化性能を付与できないかという問題です。一般に、これらの硬質材料は塑性変形時に加工硬化を生じないことから、引張試験条件下では Shear Band と呼ばれる局所的な塑性変形を生じて脆性的に破壊してしまい、構造材料として応用する場合の大きな問題となっています。このため、これら材料中にマイクロメータサイズの延性のある金属結晶粒子を分散させる等の方法が試みられています。しかしながら、このような組織制御法では圧縮試験条件下では一定の効果が見られるものの、引張試験条件下での脆性的破壊挙動の防止には至っていないのが現状です。また、マイクロメータサイズの材料の不均質性が生ずることから、ナノ・マイクロメテリアルとしての利用には不向きとなってしまいます。

金属ガラスの脆性破壊機構として、Shear Band 内部が過冷却液体状態となり、これが粘性流動することにより急速な破断が生ずると考えられています。今回は、 $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラスを基準組成として、これに微量の Pd, Pt, Au, Ag 等の貴金属元素を添加することにより、過冷却液体中に部分的に準結晶相が析出する合金組成を探索しました。図1にこれら合金の DSC 測定結果を示します。図から明らかなように、これら合金はガラス転移温度を超えると準結晶

相の析出による発熱ピークが観察されています。これら合金の過冷却液体粘度の温度依存性を圧子貫入法により測定すると、温度の上昇とともに粘度は急上昇し、Shear Band 内部に生成した過冷却液体の粘性流動を大きく抑制することが期待されました。図2に $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}Au_3$ 金属ガラスの引張試験結果を示します。高速引張条件下では加工軟化を伴う塑性変形が観察されますが、歪み速度を低下させると若干の加工硬化を伴った塑性変形が観察されるようになり、過冷却液体中での準結晶等の析出による効果が現れていると考えられます。また、電解析出法により作製した Ni-W 系ナノ結晶合金においても、Shear Band 内部の温度上昇効果が引張変形挙動に大きな影響を及ぼしていることが明らかとなり、加工硬化を伴う約1%程度の塑性変形が観察されています。これらの結果から、金属ガラスやナノ結晶合金においても、引張試験条件下における脆性的な破壊を防止でき、安定した高強度構造材料としての開発が可能であることが明らかになったと言えます。

貴研究センターに滞在して、多くの皆様と議論を重ねる機会が得られるとともに、今後、多くの解明すべき内容が明確となりました。また、議論した内容を直ちに実行に移すことができる恵まれた研究環境にも感銘を受けました。大震災の影響から完全に脱却するためには、まだまだ多くの時間と労力がかかるとは思いますが、貴センターの今後の益々の発展をお祈りいたします。最後に、今回の貴重な機会を与えて下さった関係者の皆様に、心から感謝申し上げます。

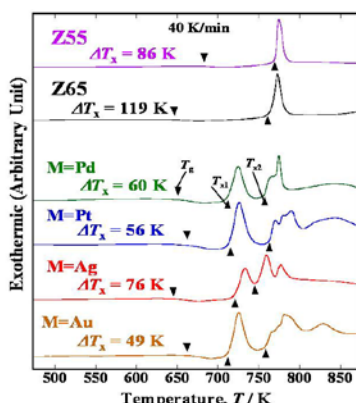


図1 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ および $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ (M=Pd, Pt, Ag, Au) 金属ガラスの DSC 測定結果。

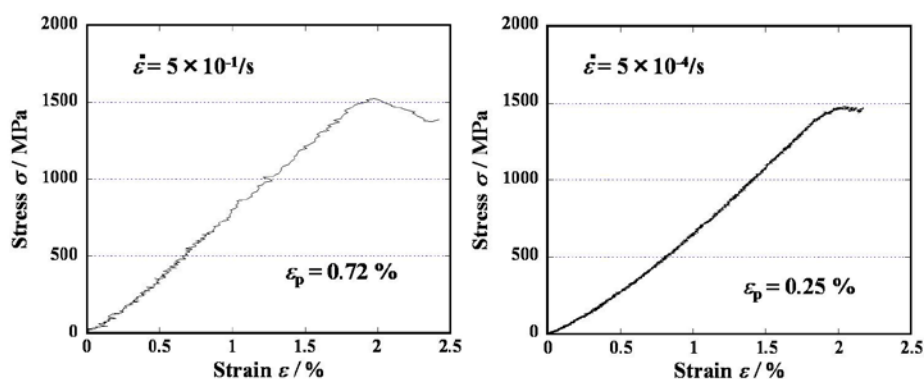


図2 Zr₆₅Cu₁₇Ni₅Al₁₀Au₃ 金属ガラスの室温における引張試験結果。

酸化ガリウム系単結晶の育成

サムスン電子(株)
顧問 大平 重男

平成 23 年 1 月 31 日から 1 ヶ月、附属金属ガラス総合研究センターの客員教授を務めさせていただきました。今回の研究課題は「酸化ガリウム系単結晶の育成」で、結晶作製研究ステーションにおいて研究を実施しました。

酸化ガリウムには、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ の異なる結晶系が存在しますが、 β 系が熱的に最も安定なため、バルク単結晶としては β -Ga₂O₃ になります。 β -Ga₂O₃ の結晶構造は単斜晶で、バンドギャップ約 4.8eV とワイドで、透明導電性を示すことから、紫外域での透明導電膜、深紫外光検出器、ガスセンサー、電界効果トランジスタなど薄膜としての応用を目指した研究が行われています。バルク単結晶については、2 インチサイズの高品質な単結晶が Floating Zone(FZ) 法や Edge-defined Film-fed Growth(EFG)法ですでに作製されており、GaN 系膜成長用基板や深紫外光検出器への応用が検討されています。

図 1 は、主な半導体材料の Band Gap と Bond Length の関係を示したグラフです。GaN 系窒化物半導体を用いた LED の実現により、次のターゲットとして AlN、あるいは AlN と GaN との混晶、AlGaIn などより短波長化した深紫外領域での半導体光デバイスの研究開発が進められています。

このような窒化物系半導体に対して、酸化物半導体はその多くが安定で、安全性、環境、原料コスト等の観点から窒化物にないメリットがあることから、酸化物半導体を使ったデバイス化が実現できればその効果が期待されます。酸化物の中でもバンドギャップ 3.37eV をもつ酸化亜鉛(ZnO)半導体は最も注目を浴び、MgO との混晶を含めて紫外線光源、紫外線検出器など多くの研究報告があります。これに対し、 β -Ga₂O₃ 半導体は、ZnO に比べるとこれまで研究例はそれほど多くはありませんが、ZnO より広い約 4.8eV のバンドギャップを有することから、ZnO よりさらに短波長化が可能なところに研究の意義があるうかと思われま。

そこで、今回の研究では、我々が今までバルク β -Ga₂O₃ 単結晶育成した研究の知見をベースに、 β -Ga₂O₃ からさらに短波長化させた単結晶の作製を目指すため、Al₂O₃ を添加したバルク単結晶とナノ構造体の結晶育成を行いました。以下、夫々についての結果の概要を報告します。

1、Ga₂O₃系バルク単結晶の育成

単結晶の育成には、光 FZ 法を用いました。単結晶の原料棒として、 β -Ga₂O₃ 粉末(純度 4 N)に対し、 α -Al₂O₃ 粉末(純度 5 N)を最大 50mol%の比率まで添加、混合し、これを空气中で 1600°C x 10h 加熱して焼結体を作製しました。この仕込み量は、Ga₂O₃ と Al₂O₃ の状態図から決定しましたが、Ga₂O₃ へのドーブというよりは、Ga₂O₃-Al₂O₃ 系固溶体形成を目的とした添加量になります。



このようにして作製した単結晶の概観を図 2 に示します。育成雰囲気はドライエアを用いました。Al₂O₃ を 40、50mol% 添加した原料棒から作製した結晶は、透明にならず白色を呈しましたが、Al₂O₃ 仕込み量が 30mol% 以下の原料棒からは透明な結晶が得られました。35mol% では半透明な結晶になりました。成長を終えた結晶中の Al₂O₃ の割合は、仕込み時に比べて多少減少しているものの、ほぼ仕込み量を反映した結晶が作製可能であるということがわかりました。

図 3 は、 β -Ga₂O₃ 単結晶に 5、10mol% の α -Al₂O₃ を仕込んだ原料棒から作製された結晶のバンド端付近の透過率を測定した結果を示しますが、Al₂O₃ の添加量が増えていくに従い、吸収端が短波長側にシフトしていることがわかります。これは、 β -Ga₂O₃ のバンドギャップ 4.8eV が、Al₂O₃ の添加量に対応して 4.89eV、4.93eV と制御することが可能であることを示します。今後、作製した Ga₂O₃-Al₂O₃ 系固溶体の結晶学的性質、結晶性などを詳細に検討していく必要があります。

2、Ga₂O₃系ナノ構造体の作製

ナノ構造体の作製方法は、我々が β -Ga₂O₃ 単結晶の育成条件を最適化する過程で、育成雰囲気として酸素を含まない不活性雰囲気にすると単結晶が成長せず、そのかわりに雰囲気ドライエアから Ar ガスに代えて加熱してみました。

図4は、FZ装置中で加熱後、 $Ga_2O_3-Al_2O_3$ 焼結体(Al_2O_3 の仕込み量は30mol%)上に析出したときの様子を示します。この白い綿状の物質をSEM観察すると、図5に示すようなベルト状またはワイヤ状のナノ構造体であることがわかりました。これをEDX分析した結果を図6に示します。 Ga と O は検出されましたが、 Al は検出されませんでした。今後、 $Ga_2O_3-Al_2O_3$ 固体から蒸発して再結晶する際の形成機構を検討する必要があります。

本研究を実施するに当たり、短い期間でしたが多くの皆様にお世話になりました。今回、海外からの受け入れで外国人以外の日本人という初めてのケースになったと伺いましたが、このような研究の機会を与えていただきました後藤孝センター長、牧野彰宏教授、ご推薦いただきました穴戸統悦先生、湯蓋邦夫准教授に感謝申し上げます。実験を行うに当たり、結晶作製研究ステーションの菅原孝昌技術職員をはじめ、技術職員スタッフの皆様にはお世話になり御礼申し上げます。また、SEM/EDX、X線回折などサンプル分析の際にご協力いただいた村上義弘技術職員に感謝します。事務の千葉ゆか様、善積利佳子様、菅野博子様にも、大変お世話になり有難うございました。

韓国に戻って間もなくの3月11日に東日本大震災が発生し、仙台市も大きな被害を受けたこと、心からお見舞い申し上げます。一日も早い復興を願っております。

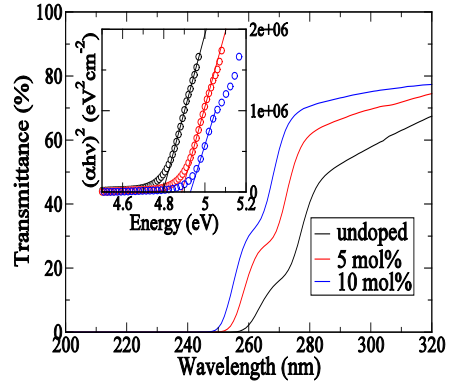


図3 $Ga_2O_3-Al_2O_3$ 系結晶のバンド端付近の透過率



図4 Ar雰囲気中の加熱で $Ga_2O_3-Al_2O_3$ 原料棒上に形成された綿状の物質

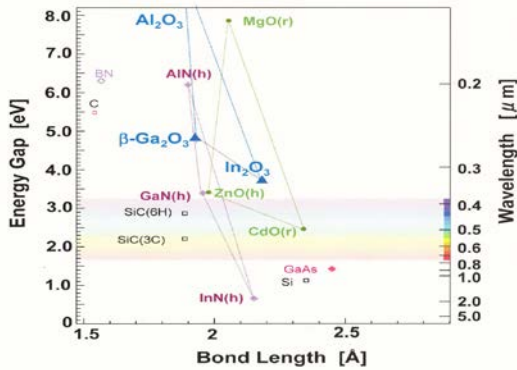


図1 主な半導体材料のBand GapとBond Lengthの関係



図2 光FZ法で育成した $Ga_2O_3-Al_2O_3$ 系結晶

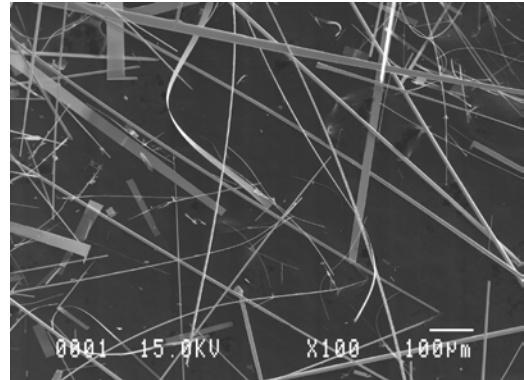


図5 図4のSEM観察結果

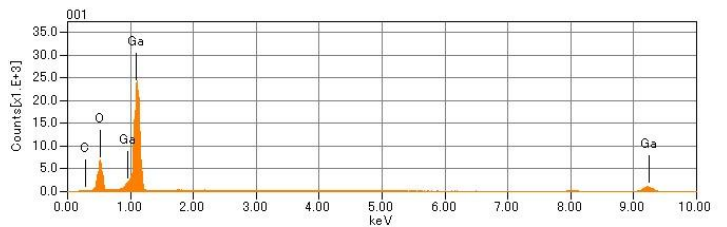


図6 図5のEDX分析結果

Preparation of Ce-Fe-O films by laser chemical vapor deposition

Prof. Jorge Roberto Vargas Garcia

Metallurgy and Materials Eng. Department, National Polytechnic Institute, Mexico

I visited IMR of Tohoku University from September to November 2010 to work on laser chemical vapor deposition, in particular the preparation of Ce-Fe-O films.

Cerium oxide and cerium oxide-based solid solutions are of great scientific and technological importance owing to their notable ability to store and release oxygen, a property known as the oxygen storage capacity (OSC). The substitution of lower valance ions (e.g., Pr³⁺ and Tb³⁺) for cerium may decrease the activation energy for oxygen migration, while smaller ions such as Zr⁴⁺ may enhance the OSC by decreasing Ce⁴⁺/Ce³⁺ reduction energy and retarding OSC degradation at high temperatures. Given the effects that low balance states and small ionic sizes have on the structure and properties, there is a considerable interest in introducing undersized ions having lower valance into the cerium oxide lattice. In recent years, an increasing number of investigations have been conducted on Fe³⁺-doped ceria prepared mostly by conventional ceramic methods. However, the OSC of ceria and ceria-based solid solutions may be further enhanced by growing (100)-oriented films, since the formation of oxygen vacancies on the unstable (100) plane is energetically more favorable than that over (110) and (111) planes. In addition, development of the natural defective film structure and a highly porous morphology might facilitate the oxygen mobility and increase the catalytic sites.

During the 3 months of collaboration with Prof. T. Goto and staff members, we achieved the growth of highly (100)-oriented Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} solid solution films by using laser chemical vapor deposition. We have submitted a paper to Thin Solid Films.

Figure 1 shows the XRD patterns of single CeO₂ (a) and Fe₂O₃ (e) films as well as those of Ce-Fe-O films prepared with different Fe content (initial molar ratio: R_{Fe/Ce} = 0.014 (b), 0.144 (c) and 1.43 (d)).

Single CeO₂ and Fe₂O₃ films showed (100)-oriented or randomly oriented nature, respectively. The Ce-Fe-O films exhibited the presence either of both CeO₂ and Fe₂O₃ phases (Fig. 1d) or only one phase (Figs. 1b and 1c), whose reflections



could be indexed to the fluorite structure of CeO₂. The Ce-F Figure 1. XRD patterns of single CeO₂ (a) and Fe₂O₃ (e) films as well as those of Ce-Fe-O films prepared with different Fe content (initial molar ratio; R_{Fe/Ce} = 0.014 (b), 0.144 (c) and 1.43 (d)). The lattice parameter for CeO₂ single-phase films (a = 0.5411 nm) well-corresponded to that reported in the 34-0394 JCPDS card. A decrease of lattice parameter (a = 0.5407 nm) was observed for the Ce-Fe-O film prepared at R_{Fe/Ce} =

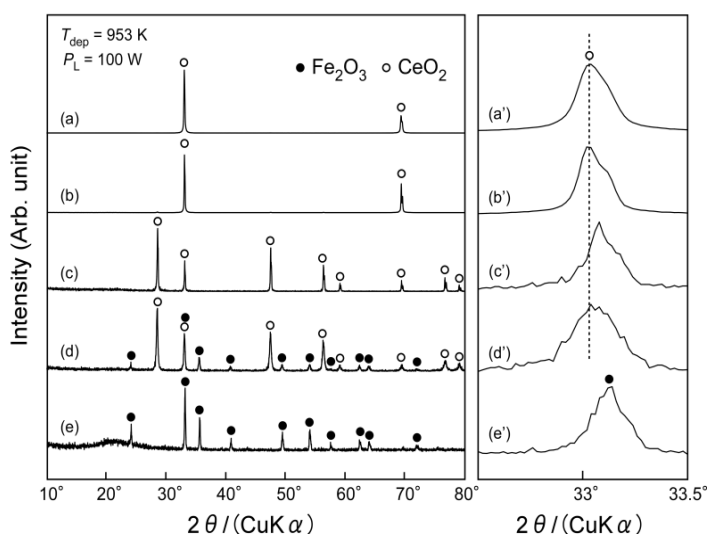


Figure 1. XRD patterns of single CeO₂ (a), Fe₂O₃ (e) and Ce-Fe-O films prepared with different Fe content (initial molar ratio; R_{Fe/Ce} = 0.014 (b), 0.144 (c) and 1.43 (d)).

0.144 in agreement with smaller ionic radius (r) for Fe^{3+} ($r = 0.078$ nm) compared to the host Ce^{4+} ($r = 0.097$ nm). Despite the possibility of the presence of fine and well-distributed iron oxide precipitates displaying no observable XRD reflections, a change of the lattice parameter in comparison to CeO_2 suggested the formation of $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solution films containing a small amount of Fe ($x = 0.02, 0.15$ as revealed by XPS results).

Figure 2 illustrates the effect of laser power, P_L on surface morphology and cross-sectional structure of $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.02$) films prepared at $P_L = 50$ (a, d), 100 (b, e) and 200 W (c, f), keeping constant total pressure, $P_{\text{tot}} = 0.8$ kPa and pre-heating temperature, $T_{\text{pre}} = 613$ K. Solid solution films exhibited a columnar structure parallel to the growth direction. The surface morphology of highly (100)-oriented films changed from a pattern of perpendicular ridges at $P_L = 50$ W to triangular facets at $P_L = 100$ W. Both morphologies have been associated to (100) or (111) planes of the cubic structure in (100)-oriented CeO_2 films. Higher P_L conditions led to wider columns with rather granular surface morphology.

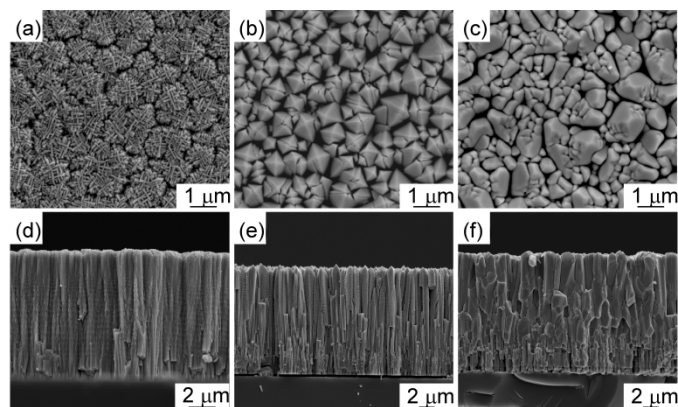


Figure 2. Effect of P_L on surface morphology and cross-sectional structure of $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.02$) films prepared at $P_L = 50$ (a, d), 100 (b, e) and 200 W (c, f).

The cross-sectional TEM images at the top-ending and middle of columns for (100)-oriented $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.02$) films prepared at $P_L = 100$ W are shown in Figures 3 (a) and (b), respectively. TEM images and selected area electron diffraction (SAD) patterns (Fig. 3c) suggested that individual columnar grains were almost single crystals with their axis reasonably aligned in the $\langle 100 \rangle$ directions of the cubic structure. Columns showed a feather-like morphology with nano-scale inter-columnar spaces.

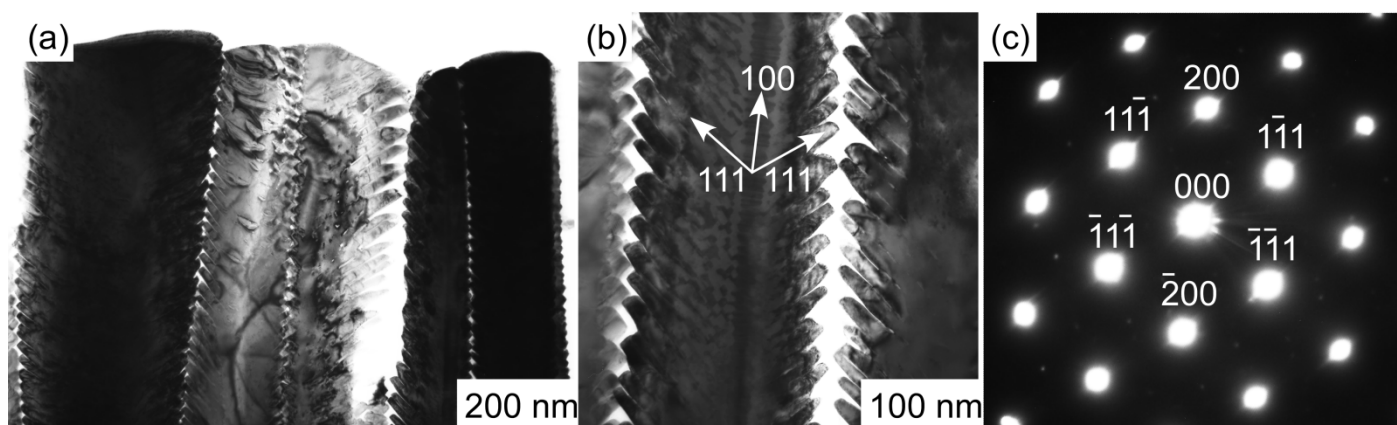


Figure 3. Cross-sectional TEM images at the top-ending (a), middle of columns (b) and selected area electron diffraction (SAD) pattern (c) for (100)-oriented $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.02$) films prepared at $P_L = 100$ W.

I wish to express my gratitude to Prof. A. Inoue and Prof. T. Goto for the invitation to IMR of Tohoku University. I am also very grateful to them for all the facilities and support. I also extend my thanks to Prof. T. Rong for his enormous help in every step of this research.

Magnetization processes versus nanoheteromicrostructure formation in novel soft magnetic FeSiBCuP nanocrystalline alloys with additions

Dr. Nicoleta Lupu, Head of Magnetic Materials and Devices Department
National Institute of Research and Development for Technical Physics, Iași, Romania

From 15th of September until 15th of December 2010 I was the guest of Professor Akihiro Makino's lab at the Institute of Materials Research, Tohoku University. It was a great pleasure for me to come back in the same lab (which proudly I am calling my second research house) where I've had a postdoctoral fellowship 7 years ago, at that time working closely with Professor Akihisa Inoue, now the President of Tohoku University.

During the 3 months visit, I've been focusing my work on the investigation of magnetization processes and coercive field mechanisms in Fe-based amorphous or/and nanocrystalline soft magnetic alloys with important implications in the industrial applications. Considering that I am studying such materials for over 15 years, it was a great experience for me to work closely with one of the best groups in the world in this field of applied research.

Nowadays, the energy saving is one of the most important requirements for the most of the power applications. In this regard, the minimization of power losses is one of the key issues for soft magnetic materials used in transformers, inductors and motors, independent of their structural features (i.e. crystalline Fe-Si steels, amorphous or nanocrystalline materials). Up to now, the most reduced power losses for relatively high magnetic induction (B_s) values are obtained for amorphous and nanocrystalline Fe-based alloy systems [M. Ohta and Y. Yoshizawa, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 064004]. Despite of their lower B_s compared with Si steels, Fe-based amorphous and nanocrystalline materials present reduced effective magnetocrystalline anisotropy. Normally, an increase of B_s is achieved when Fe is partially substituted with Co and the amount of early transition metal (Nb, mainly) is reduced [K.J. Miller et al., *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 09A316]. Very recently, Professor Makino's group proved that a Nb-free nanocrystalline Fe-based material show high B_s up to 1.9 T and excellent magnetic softness [A. Makino et al., *Mater. Trans.* 50 (2009) 204; A. Makino et al., *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07A308]. Thus, I considered interesting to know which might be the effect of small additions of Co and/or Ni on the nanoheteromicrostructure and soft magnetic behavior of Nb-free nanocrystalline Fe-

based alloys, with special emphasis on the core losses at different frequencies.

During my stay in Sendai and after coming back in my home institute I investigated the role of small magnetic additions (Co or Ni) on the microstructure and magnetic properties of $Fe_{83.3-84.3}Si_4B_8P_{3-4}Cu_{0.7}$ nanocrystalline alloys. And there is still work in progress on this subject.

The replacement of Fe with small amounts of Co or Ni (1-2 at.%) enhances the nanoheteromicrostructure of $Fe_{83.3-84.3}Si_4B_8P_{3-4}Cu_{0.7}$ nanocrystalline melt-spun ribbons and refines the α -(Fe,Co) nanograins. By controlling the nanocrystallization process the soft magnetic (Fe,Co)-based grains can be reduced to 5-15 nm (Fig. 1) and their distribution into the residual amorphous matrix is very homogeneous.

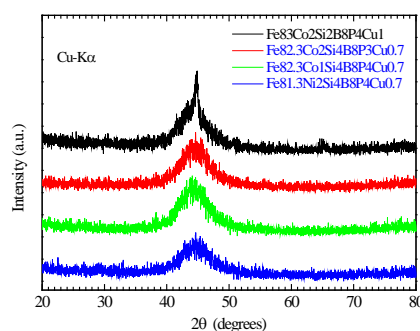


Fig. 1. XRD patterns of $Fe_{83.3-84.3}Si_4B_8P_{3-4}Cu_{0.7}$ nanocrystalline melt-spun ribbons in the as-quenched state, without and with small additions of Co or Ni.

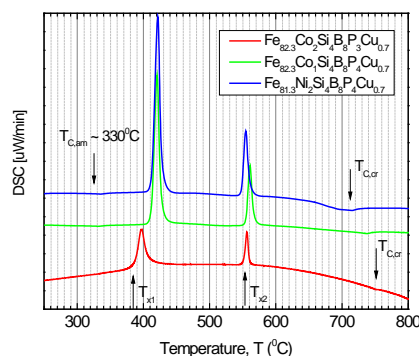


Fig. 2. DSC patterns of $Fe_{83.3-84.3}Si_4B_8P_{3-4}Cu_{0.7}$ nanocrystalline melt-spun ribbons with small additions of Co or Ni.

Additionally, the thermal stability of the Fe-based nanocrystalline alloys with additions increases compared with the starting $Fe_{83.3-84.3}Si_4B_8P_{3-4}Cu_{0.7}$ nanocrystalline melt-spun ribbons, the increase being up to 50 K (Fig. 2).

The nanocrystallized alloys show extremely high saturation magnetic induction of 1.8-2 T depending on the Co or Ni substitution, exhibit low coercive fields below 10 A/m (Fig. 3) and core losses of 1-3 W/kg at 50 Hz (Fig. 4), comparable with the ones of Fe-3.5wt.%Si [Y. Takada et al., *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 5367].

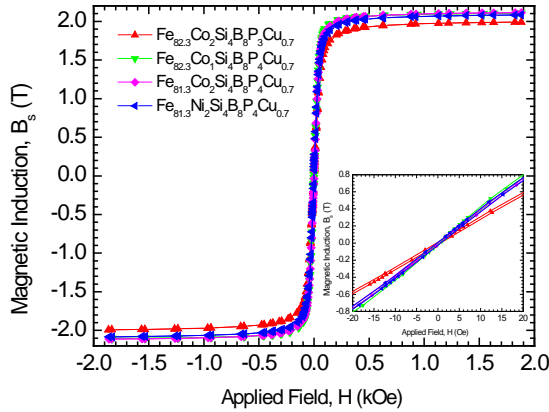


Fig. 3. *B-H hysteresis loops of as-quenched $Fe_{83.3-84.3}Si_4B_8P_{3-4}Cu_{0.7}$ nanocrystalline melt-spun ribbons with small additions of Co or Ni. The inset presents the enlarged region around zero field area.*

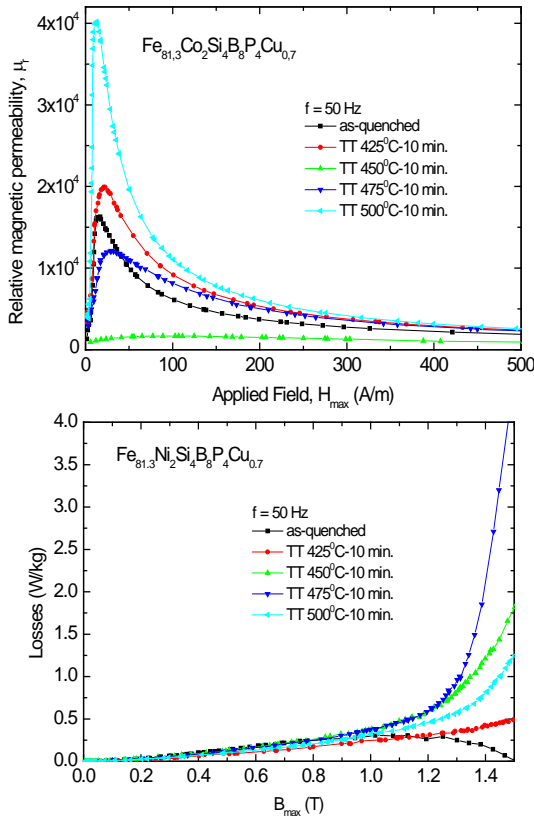


Fig. 4. *Relative magnetic permeability and core losses at 50 Hz for as-quenched and thermally treated $Fe_{83.3-84.3}Si_4B_8P_{3-4}Cu_{0.7}$ nanocrystalline melt-spun ribbons with small additions of Co or Ni.*

The relative magnetic permeability can reach values up to 4×10^4 , the largest values being obtained after annealing at temperatures between 425 and 475°C, depending on the composition of the substituted alloys (Fig. 4). The torroids made by ribbons exhibit lower magnetic permeability values and much reduced core losses compared with the starting ribbons.

Thus, these materials have a great potential for engineering applications, mainly being suitable for devices dedicated to the energy saving and its transportation.

During my visit at IMR I had the great support of Prof. Makino, to whom I am thanking once more, and all his co-workers in the lab (Dr. Takeshi Kubota – for samples preparation and fruitful discussions, Dr. Parmanand Sharma – for very supportive and helpful discussions, Mr. Y. Zhang and Mr. Z.W. Zhang – for thermal treatments and preliminary XRD, DSC and magnetic measurements). Thanks all of them once more! Also, I would like to express my profound acknowledge to Professor Akihisa Inoue, which continuously supported my work. And last, but not least, I would like to express my consideration for Ms. Chiba, which, very skillfully and unconditionally, supported me with the administrative paper work and very useful daily life advices.

Finally, I would like to express my deepest sympathy to all my colleagues and friends at IMR and WPI, which bravely went through the devastating March 11 earthquake, and had the courage and determination to leave their lives as before. I learned a lot from their behavior, and I would like to thank all of them for what they do!

Mechanical simulations for shear banding, room temperature superplasticity, and residual stress in bulk metallic glasses

Prof. Hyoung Seop Kim

Department of Materials Science and Engineering, POSTECH (Pohang University of Science and Technology), Korea

I visited IMR, Tohoku University from January 10 to February 10 in order to perform collaborational work with Prof. Hidemi Kato on the mechanical simulation of bulk metallic glasses (BMGs), especially to elucidate and reproduce a shear banding phenomenon and to enhance ductility.

My research field is ‘Mechanical behavior of metallic materials using theoretical modeling and meso and macro scale computer simulations based on deformation mechanisms related to microstructural features’. Based on the theoretical and computational approaches, I could propose mechanisms and reproduce elastic and plastic (sometimes thermally coupled) deformation behavior in advanced materials such as nanocrystalline materials, amorphous metallic glasses, porous materials, functional gradient materials, and their composites. Please visit my webpage (<http://hskim.postech.ac.kr>) or ResearcherID URL (<http://www.researcherid.com/rid/C-2166-2009>) for more information.

Since I have been collaborating with Prof. Kato for a long time, we could just start researching after a day meeting without any time loss for settling down and incubation. We decided to go through three steps of works: firstly, to focus on developing a model for shear band nucleation and propagation in BMGs; secondly, to reproduce room temperature superplasticity [Y.H. Liu, G. Wang, R.J. Wang, D.Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang, Superplastic bulk metallic glasses at room temperature, Science 315 (2007) 1385]; and thirdly, to analyze a composite

model in BMGs proposed by Prof. Kato.

First, I was very interested in the room temperature superplasticity of BMGs published in SCIENCE 2007 and curious of the mechanism which was not clearly solved yet, see Fig. 1. If we look at the Fig. 1 carefully, we can notice several interesting clues, such as 1) upward strain hardening in stress vs. strain curve, in addition it's ‘true’ not engineering values. Intrinsically, this kind of upward strain hardening can never in BMGs (even for polycrystalline metallic materials it's unusual, although not never), considering deformation mechanisms (free volume, shear transformed zone, or shear band) in BMGs. Combining the second clue in the deformed geometries without any barreling during upsetting (compression) with the upward flow curves, I can say that there must be high friction between the compression dies and the BMG surfaces. This high friction, probably almost sticking condition, can be confirmed in the picture of Fig. 1(b), see the clear vestige of the initial upper surface of the BMG sample in S3. It should be noted that the bending behavior in Fig. 1(c) is not surprising at all, because strain developed in bending is not high: bending strain $\epsilon = \text{Distance of surface from neutral surface} / \text{Radius of neutral axis}$.

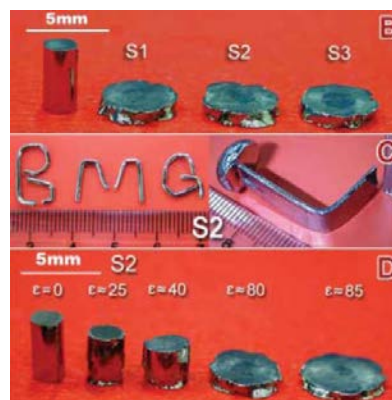
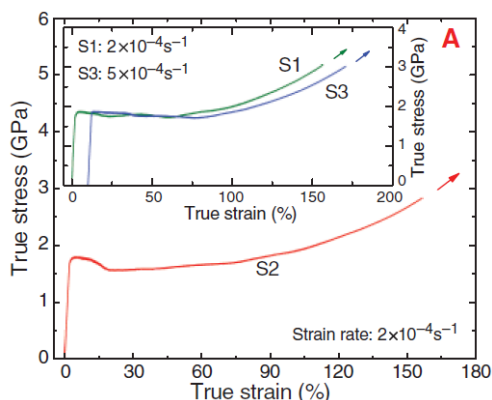


Fig. 1 Mechanical responses of room temperature so called superplasticity BMGs [after Liu et al., Science, 2007].

From several pieces of evidence of deformed geometries and stress-strain curves, here, we proposed a new deformation mechanism model, named it as ‘pencil glide mechanism’ in BMGs, as shown in Fig. 2. Sequential processing of shear banding Figure 3 shows the simulated results reproducing superplasticity by the pencil glide with the aid of sequential shear banding mechanism and the finite element method (FEM). The FEM simulation results are very sensitive to the material properties and surface conditions, in contrast with

strain hardening metallic materials, more systematic investigations varying the controlling parameters are underway. Once, shear banding nucleation and growth criteria are verified, e.g. Fig. 4, through this cowork which will be continued, we can shed lights on not only understanding various phenomena related with shear banding, such as fracture, ductility, plasticity, composite, size effect, and history effect in BMGs but also developing new types of BMGs and processing.

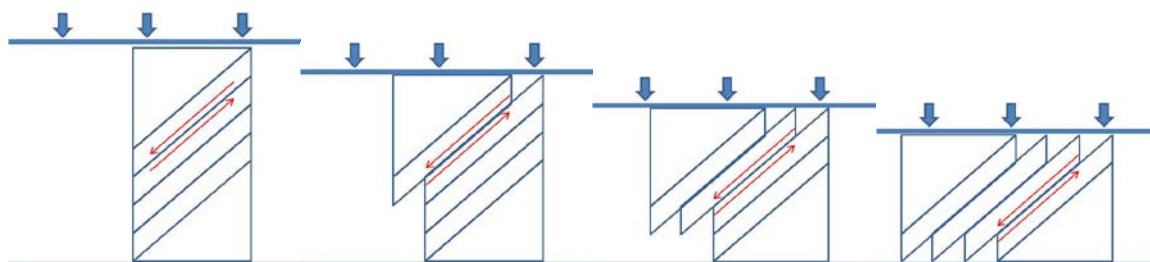


Fig. 2 Proposed ‘Pencil glide’ mechanism in BMGs.

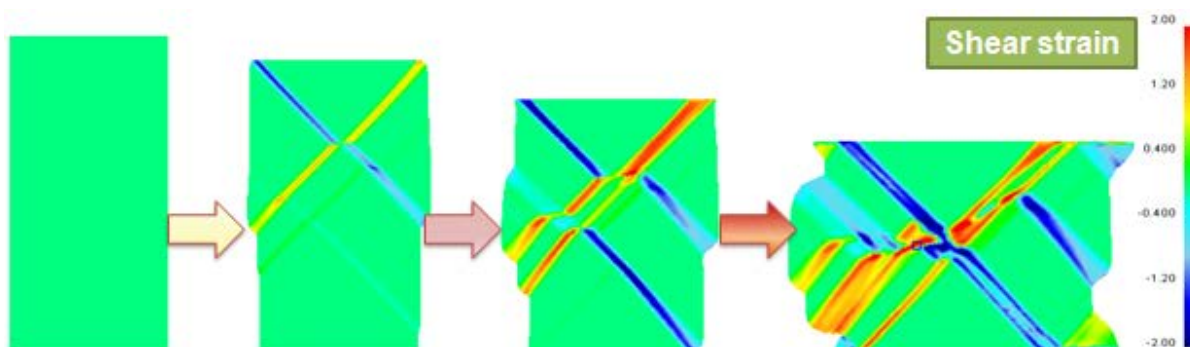


Fig. 3 Finite element analysis for superplasticity of BMGs based on the sequential shear banding pencil glide mechanism.

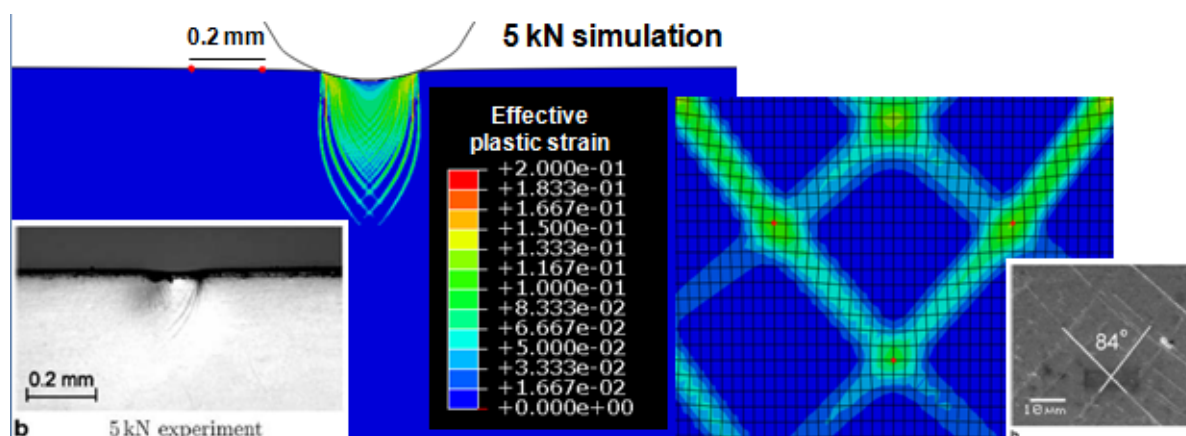


Fig. 4. Simulation of shear banding in BMGs.

Despite our partially successful results in more understanding and reproducing the large plastic deformation, we will need to know the origin and

quantity of the plastic work after 20% of deformation in Fig. 1(a) in addition to the redundant work. We leave it as our on-going or future work to do.

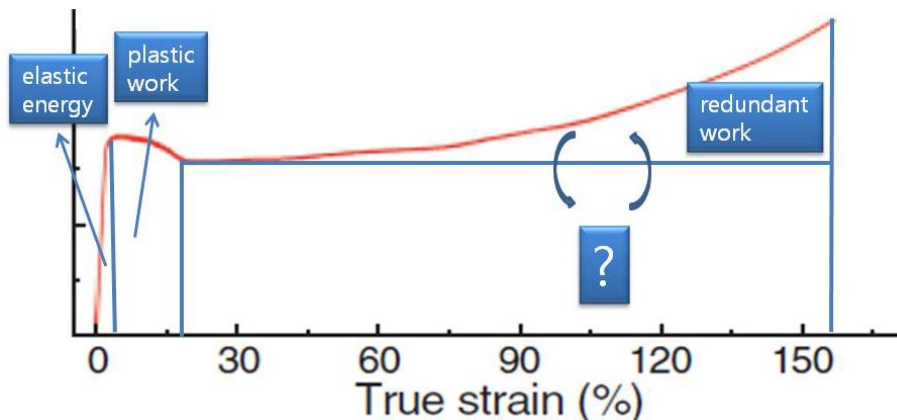


Fig. 5. Experimental stress-strain curve [SCIENCE 2007] and schematic of the plastic work contributions for large deformation.

In addition to the shear banding and superplasticity, we exert ourselves to develop a new model for the basic structure and mechanism and the related phenomena, which will be presented in publications for better BMGs and their applications.

H. Kato who devoted himself for full supporting of our mutual research even in weekend, and day and night. Plus, Mrs. Kato's kind understanding Prof. Kato's late home coming during the one month is especially appreciated.

Last but not least, I appreciate Prof. Goto and Prof. Makino who supported my fellowship as well as Prof.

Thank you and Sayonara Kinken.

各種受賞・表彰

- 2010年11月16日
Poster Award in 3rd International Congress on Ceramics (ICC3)
木口賢紀、青柳健大、今野豊彦、宇佐美徳隆
- 2010年12月3日
日本フラックス成長研究会(学術賞)
フラックス法を中心にした機能性化合物の単結晶育成に関する研究
宍戸 統悦
- 2010年12月3日
日本フラックス成長研究会学術賞(技術賞)
機能性化合物結晶の作製に関する技術的貢献
野村 明子
- 2011年3月25日
日本金属学会 第17回増本量賞
規則合金のナノ構造化とスピントロニクス機能
高梨弘毅
- 2011年3月25日
第69回日本金属学会功績賞
エネルギー利用を目指した水素化物の材料開発と学理探求について
折茂 慎一
- 2011年3月25日
日本金属学会 第13回若手講演論文賞(第59回論文賞)
Dynamic Recrystallization Behavior of Biomedical CCM Alloy with Additions of C and N
山下悠衣、李云平、小野寺恵美、松本洋明、千葉晶彦

各展示室見学・視察一覧

- 2011 2/21 フランスTOTAL社研究開発部 Vice President Mr.Jean-Marc Sohier 他1名
- 2/28 弘前大学教育学部 学生10名他 教員1名
- 5/11 オーストリア大使館商務部 副商務参事官補技術担当 マルセル・ラージンガー氏

金属ガラス総合研究センターニュース vol.11
2011年5月31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/>