

受賞

◆ “James C. McGroddy Prize for New Materials”

受賞決定

金属ガラス総合研究センター初代センター長の井上明久先生が、アメリカ物理学会による“James C. McGroddy Prize for New Materials – American Physical Society”を受賞されることが決定しました。

本賞は、アモルファス合金を世界で初めて発見したカリフォルニア工科大学の Pol E. Duwez 先生やノーベル賞受賞者の江崎玲於奈先生が受賞されている名誉ある賞です。本賞の授与は1975年より開始され、世界的に著名な材料開発者に贈られており、東北大学金属材料研究所からは初めての受賞になります。

賞の授与は、2009年3月にピッツバーグで開催されるアメリカ物理学会 (APS) において行われます。

(文責: 横山 嘉彦)



参照: <http://www.aps.org/programs/honors/prizes/mcgroddy.cfm>

活動報告

◆ 粉体粉末冶金協会講演会の開催

平成20年10月31日、東北大学金属材料研究所視聴覚室において、金属ガラス・ナノ結晶材料委員会及び金属ガラス総合研究センター共催の粉体粉末冶金協会講演会が開催されました。講師には、東京理科大学教授の春山修身先生、本センター教授の牧野彰宏先生、特別講師として大阪大学名誉教授(現福井工業大学教授・研究部長)の小林紘二郎先生を迎えて行われました。

春山先生には、金属ガラス・アモルファス合金の本質的な現象である構造緩和現象について動力的な解析を非常にわかりやすく紹介していただきました。牧野先生には、究極の軟磁性材料として飽和磁束密度の非常に高いナノ結晶鉄基合金および高靱性鉄基バルク金属ガラスの開発について話をいただきました。そして小林先生には、メカニカルアロイング法で得られた不均一なアモルファス粉末の均質化に有効な熱処理方法や、その非晶質単相化のメカニズムについて、また、最近の研究成果である銀ナノ粒子接合法の開発についての講演をしていただきました。銀ナノ粒子接合法の開発は、次世代のエレクトロニクス実装に不可欠な新技術として我が国の産業界から高く評価されており。

本講演会は、一般の参加者等も含め、60人ほどの参加がありとても盛況でした。本センターでは、今後もこのような講演会を開

催し金属ガラスをはじめとする新素材開発の活性化に貢献していきたいと考えております。

(文責: 横山 嘉彦)



講演中の(a)春山修身先生、(b)牧野彰宏先生、(c)小林紘二郎先生

研究成果

◆ チョークコイル用Fe基金属ガラス粉末の開発

—商標名；センティクス—

非平衡物質工学研究部門と本センターでは、高飽和磁束密度および優れた低鉄損を併せ持つ Fe 基金属ガラス軟磁性材料の開発に成功した。一方、金属ガラスはアモルファス合金よりも小さい冷却速度でも作製できる特徴を有しているため、容易にアモルファス構造を持つ粉末を作製することが出来る。今回、NEC トーキン(株)と共同で微細な Fe 基金属ガラス粉末「商標名；センティクス」の開発に成功し、これを成形することにより、電力損失が従来材料の 1/3 に低減でき、電源の効率が 2%良くな

る大電流対応型低損失チョークコイルを製品化することが出来た(表紙図参照)。これを、ノートパソコンに使用すれば電池の持ち時間が数十分長くなるほか、回路設計を簡略化することができる。

なお、センティクス(SENNTIX)の SEN は仙台、NT は NEC トーキン、I は発明者の一人である井上明久先生のイニシャル、X はシナジー効果を示している。(文責：木村 久道)

離任のご挨拶

◆ 金属ガラス総合研究センター離任のご挨拶

ナノ構造制御機能材料研究部 山浦 真一

私は山の上の機械系の材料研究室の出身で、アモルファス・金属ガラスについては全く研究経験が無かったのですが、ご縁があって 2000 年 4 月に本センターの前身である新素材設計開発施設に助手として採用していただきました。それから 8 年半の間、多くの先生方、センタースタッフの皆様のお世話になり、なんとかここまで来ることが出来ました。この度、10 月 1 日付で金属ガラスに係る NEDO 特別講座へ異動のため、9 月末をもって金属ガラス総合研究センターを退職することとなりましたので、ご挨拶をさせていただきます。

私は新素材設計開発施設・金属ガラス総合研究センター在任中は、アモルファス・金属ガラスの水素関連機能特性として、特に水素分離膜、燃料電池用セパレータ、水素センサー等の研究を行い、将来の水素エネルギー社会に向けてアモルファス・金属ガラスがどのように貢献できるか、について考えてまいりました。これらの課題はまだ引き続き検討を続ける予定です。

この 8 年半を振り返ってみますと、楽しい思い出、懐かしい思い出は沢山あります。また、大変な思いをした経験もありました。まず楽しい思い出の一例を挙げてみますと、毎年恒例の金研花見や芋煮会で、私も新人の頃は前後不覚の酩酊状態まで大酒を飲み、特に芋煮会は新素材単独のものとして責任担当部門井上研(現兼後藤研)と合同のものがあつたのですが、当時から井上研との合同芋煮会では、“学生や若いスタッフは余興として広瀬

川に飛び込む”という暗黙のプレッシャーがあり、私も手足を持たれて川に投げ込まれたりしました(あ、これは勿論、先生がお戻りになられた後の若い連中の大はしゃぎです)。でもこれは楽しかったです。また、懐かしい思い出の一例としては、アフター 5 にまだ独身だった堅物の私に女性に対する免疫を付けさせようと、ある先生が!?!、(以下自粛)、とか、当時同室だった張涛先生(現中国北京航空航天大学)と“どちらが夜遅くまで大学に居続けられるか”無言の競争を毎晩繰り広げたことでしょうか(先に「お先に～」と言った方が負けです!)。勿論、大変な経験もあります。国際会議 Nano2000 の 300 編ものプロシーディングス編集作業を私と松原英一郎先生(現京都大学)のたった二人で行ったこと(あまりに大変だったので最終的には大勢の学生をバイトで雇って帳尻を合わせました)。ちょうど大学法人化をまたぐ約 2 年間、新素材設計開発施設の安全衛生管理担当を仰せつかったため、施設内に大量にある全薬品、全ガスボンベのデータベース登録、大量の書類作成、安全点検巡視指摘事項の大規模な営繕作業など、新しい安全基準への適合に忙殺させられたこと等々。。。しかし、今考えてみますと、本当にいい勉強をさせていただきました。

さあ、人生の歯車がまたギンギシと音を立てて回り始めました。あまりお役に立てなかったことが心残りですが、私はもうここを去らねばなりません。新しい任務は身に余る重責ですが、決

意を新たに専心努力致す所存です。今後ともどうぞよろしくご指導くださいますようお願い申し上げます。

最後になりますが、8年半の間、私を育ててくださいました、後藤センター長、牧野先生、木村先生を始めとするセンタースタッフの皆様、本当に有難うございました。後藤センター長のリー

ダーシップのもとで金属ガラス総合研究センターが益々研究コミュニティ拠点としての役割を果たし、その特色を発揮していくことを確信しております。金属ガラス総合研究センターのいっそうのご発展を願ってやみません。



金研花見(2003年4月)(一番左が山浦です。)



新素材芋煮会(2004年10月)

H19 年度後期客員研究員 研究成果報告

◆ 金属ガラスの粘性挙動

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 19 年 10 月から平成 20 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。

今回、取り組んだ研究テーマは、金属ガラスを過冷却液体領域及び平衡液体領域まで加熱して、その粘性挙動を測定し、金属ガラスの構造的特徴やガラス形成能、さらには機械的特性等との関連性の解明を目的としたものです。実際に粘度測定を始めてみると、金属ガラス合金の多くは Zr 等の活性な金属を主成分とするものが多く、酸化の影響をどのようにして軽減するかといったことが大きな問題となりました。これには、試料を急速加熱させながら圧子を貫入させ、短時間で粘度と温度との関係を測定するという方法により問題を解決することができました。図1に $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 合金を用いて過冷却液体温度領域の粘度測定の結果を示します。加熱速度が $20^{\circ}C/min$ と、ゆっくりと加熱すると、粘度は比較的大きな値として測定されます。このような、見かけの大きな粘度は酸化皮膜の形成による影響と考えられます。結晶化温度付近になると、粘度は徐々に上昇し、従来の熱分析法に比べて結晶開始挙動を敏感に検出できることがわかりました。加熱速度が $200\sim 400^{\circ}C/min$ に上昇すると、酸化の影響は

軽減され、測定される粘度は低下して一定値に落ち着いて行きます。さらに、加熱速度の上昇により、金属ガラスの結晶化開始温度は高温側へシフトし、過冷却液体領域の拡大による広い温度範囲での粘度測定が可能となっています。本方法により、金属ガラスの粘性挙動に及ぼす構造緩和処理の影響や、僅かな合金組成の違いによる粘度の変化を安定して測定できるようになりました。



一方、金属ガラスは、高強度結晶合金を遙かに上回る引張強度と疲労強度を有しますが、引張試験条件下においては、塑性変形をほとんど示さないことが知られています。このような問題についても、本研究センターとの共同研究により、Zr-Cu-Al 系金属ガラスの合金組成を共晶組成から亜共晶組成に僅かにシフトさせると、大きな靱性を示すとともに、構造緩和中の脆化が大きく抑制されることが明らかとなりました。これと類似の現象は、私が 19 年前に Fe-B-Si 系アモルファス合金の構造緩和中の脆化に

関する研究 (Scripta Metallurgica, 23, 1963-1968 (1989)) で見出していたものですが、今回は、Zr 基の金属ガラスにおいても、同様の現象が観察されることが明らかとなったと言えます。このように、Zr-Cu-Al系金属ガラスは、合金組成の僅かな変化により、機械的特性に大きな変化が見られることから、これら合金の構造的特徴やガラス形成能を明らかにするため、粘性挙動の測定を継続して実施しているところです。また、金属ガラスの粘性挙動には固溶している微量の酸素が大きく影響しており、特に Fe 基合金においては、その影響が極めて大きく、ガラス形成能にも大きな影響を与えていることが明らかになるなど、今後、解明すべき課題が次々と明らかになりました。

当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、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。人と施設の両方が整った研究環境は、他ではなかなか得難いものと思います。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。当セ

ンターの今後の益々のご発展をお祈りいたします。

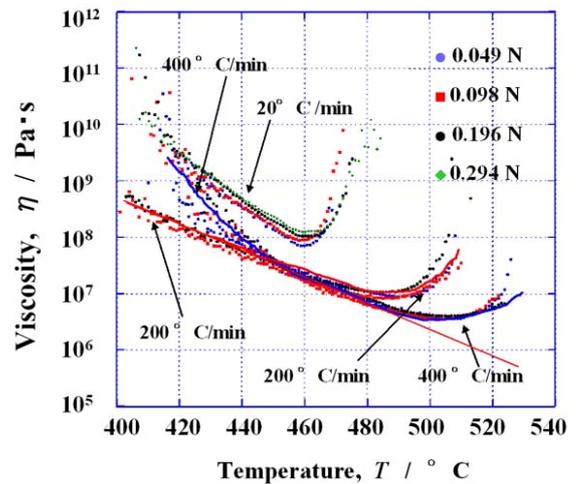


図1 Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ 金属ガラスの過冷却液体温度領域における粘度測定。
Heating Rates: 20, 200, 400 °C/min.
Applied Loads: 0.049, 0.098, 0.196, 0.294 N

◆ Eight weeks at IMR in winter 2007

Prof. M. QI

School of Materials Science and Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian, China

During November to December, 2007, as a part of cooperation research center between IMR of Tohoku University and School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, I visited IMR. Thanks to Prof. T. Goto for providing this chance to me. Discussions with Prof. H. Kimura and Prof. W. Zhang also benefited me much. It is a memorable experience for me. I visited parts of Lab in IMR. I did have deeper learning about IMR, the people in IMR, and the way people working in IMR. The experience in IMR will benefit me for my further academic life.

My academic research in IMR this time is concerned with magnetic properties improving through controlling crystallization of amorphous alloys. At the beginning of my arriving, I discussed my research plan with Prof. H. Kimura and Prof. W. Zhang.

Nano-composites composed of nano-sized soft and hard magnetic phases are supposed having higher magnetic energy product than traditional sintered Nd₂Fe₁₄B magnets because of so-called exchange coupling between nano-hard and

soft-magnetic phases. Up to now, however, magnetic properties of prepared composite with soft-hard phases are much lower than that expected theoretically. Magnetic properties are very sensitive to compositions, microstructure,



imperfections and even inner stress state of materials. It is considered a good candidate to prepare nano-composite through controlling crystallization of amorphous because less contamination of oxidation and easily controlling of grain size can be expected. On the other hand, microstructure complex of alloys composed of multi components brings about variable choice about treatment process. During crystallization of amorphous, appearance of meta-stable phases including remained amorphous phase has important influence on properties.

We designed three alloys composed of Fe, Nd, B, Co and Zr based on Nd-Fe-B alloys. And elemental Co was added to

improve amorphous forming ability and magnetic properties, and elemental Zr was added to prevent interface from shifting and increase coercivity. DSC and XRD were used to characterized structure and microstructure of samples, and VSM was used to measure magnetic properties. The influence of compositions and annealing condition on magnetic properties and microstructure of melt-spun ribbons was investigated.

All as-quenched ribbons are amorphous, show significant undercooling region from DSC curves, and behave soft magnetic properties. The maximum ΔT_x of one of the alloys is about 50K. Magnetic properties of as-quenched samples and annealed ones at different temperature above T_g were carried out by VSM. Changes of magnetic properties after annealing

are also different for different alloys, the most significant change in magnetic properties corresponds to the alloy with the largest ΔT_x . Compared with as-quenched sample, the area of M-H loop of annealed samples was enlarged. That is, annealing transform the alloy from soft to hard magnetic property. And with annealing temperature increasing, the coercivity and the area of the M-H loop increase first, it reaches a maximum at some temperature, and further increasing annealing temperature decreases the coercivity and the area the M-H loop again. XRD experiments show that the best magnetic properties correspond to the existing of four main phases: Fe, $Nd_2Fe_{14}B$, Fe_2Zr and remained amorphous. Further work is still carrying out.

Prof. B-P. ZHANG

Xiamen University, P.R. China

2008年1月から3月の約3ヶ月間、金属ガラス総合研究センターで客員教授として務めさせて頂きました。仙台には2004年までの約10年間滞りしており、今回の来日で、当時共同研究をしていた多くの東北大学の諸先生方と再会いたしました。その意味で、今回の滞在は一層楽しいものとなりました。滞在期間には、主に下記の二つの研究テーマに絞って研究を行いました。

(1) 光学手法で金属ガラスの未知の性質を探る

これまでの金属ガラスの実用化研究開発は、その強度、弾性、電気特性、磁気特性、粘性流動性等に着目して行われてきた。また、金属ガラス相と第二相を複合化させることで複合化金属ガラスの研究開発も行われている。これもやはり同じ様な特性の向上を目指している。

一方、光を用いた研究方法は半導体、酸化物、有機および生物材料などの幅広い分野に使われ、評価方法もさまざまである。その中、光吸収や光反射の測定から電子のエネルギー構造や固体のバンド構造に関する知識を得ることは、古くから固体物理の研究に用いられてきた。例えば、半導体の伝導帯や価電子帯エネルギーの運動量依存性には、いくつかの極小点、極大点、鞍部点などの特異点があり、このような点に対応するエネルギー付近で、光学スペクトルは特徴のある振舞いをする。吸収や反射スペクトルの測定からこのような特異点の情報、特に禁制帯幅を精度よく得ることができる。

金属ガラスの光分野への応用を切り開くため、その光学的性質に関する知識の収集は不可欠である。しかし、これまでには金属ガラスの光学的性質に関する研究は極めて少ない。東北大学金属材料研究所金属ガラス総合研究センターでは、世界でトップクラスの品質を持つ金属ガラスを作っており、その光学的性質を調べることによって、レベルの高い研究成果に繋がることと思われる。よって、我々は光反射測定法により金属ガラスの評価を行い、金属ガラスの光物性解明と新たな応用の可能性を探ることとした。



反射測定は福原幹夫先生のご協力の下、既に納入された低温反射測定装置(図1)を用いて行った。一定の結果は得られたものの、新しい発見には至っていない。装置の改良も含めて今後更に研究を続ける必要があると思う。

(2) 酸化物表面状態及び付着原子の振舞いを解明する

酸化物単結晶は重要な基板材料として、窒化物や酸化亜鉛などのワイドギャップ半導体材料や素子の作製に使われている。その表面状態と付着原子のダイナミクスは半導体材料の成長に大きな影響を与えると思われる。例えば実験ではサファイア(0001)面上に酸化亜鉛を成長するとき、同じ面方位を持つ酸化

亜鉛のユニットセルの面内向きは成長温度によって変わること、この面内配向が薄膜の表面原子層の組成(極性)に直接結ぶことが分かっている。これは更に薄膜の電気的性質、光学的性質に影響を与えることになる。しかし、これまでに面内向きの変化のメカニズムに関する研究は少なく、まだ不明な点が多い。よって、本研究は成長メカニズムの解明だけではなく、良質な半導体材料を得るためにも重要な情報を与えると考えられる。また、その結果は類似結晶構造を持つ窒化物にも当てはまることと考えられる。

これまでに理論的な研究報告は幾つかはあったものの、アルミ原子で終端しているサファイア表面を仮定して計算したものであった。実際、酸素雰囲気中で酸化亜鉛薄膜の結晶成長を行うので、サファイア表面は酸素終端となるケースが多い。よって、これまでの理論研究は実際の実験条件に対応しない。我々は、より実験条件に近い酸素終端サファイア表面を仮定し、第一原理計算を用いて、まずサファイア(0001)表面の原子構造を求めた。そして、亜鉛原子が表面に付着していると仮定し、亜鉛原子の取りうるサイト、構造等を求めた。更に温度効果をも考慮し、亜鉛原子の平衡状態の変化を調べた。得られた結果を今年5月に仙台で開かれた国際会議(CGCT-4、オーガナイザー:中嶋先生、

宇田先生)に発表しました。計算は楊勇博士と高橋まさえ先生に協力して頂きました。

滞在中は、牧野彰宏先生、川添良幸先生には大変お世話になりました。また、福原幹夫先生との装置開発、横山嘉彦先生との金属ガラスについての議論、宇佐美德隆先生と半導体試料の測定、高橋まさえ先生、楊勇博士との第一原理計算研究など多くの方にお世話になり有意義な時間を過ごしました。宍戸千可さんには事務手続きでいろいろとご迷惑おかけしました。最後に、これらの方々および関係するその他の先生方に厚く感謝申し上げます。



図1 反射分光測定装置

H20 年度客員研究員 研究成果報告

Research in IMR for two month 2008 (Challenge in the new field)

Prof. Yong Ho PARK

School of Materials Science & Engineering
Pusan National University, Busan, Korea

As the visit to the IMR for two month, I had experienced new ideas and projects. I wish to thank for all the consultation and support by Prof. H. Kimura, Prof. T. Goto, Prof A. Makino and President A. Inoue.

The research carried out in IMR produced results in 4 theme in mechanical properties and microstructure analysis. One is a thermo-electric characterization of Fe-Si-Mn ternary alloy systems. The others are microstructure analysis of in-situ nano composites fabricated by the turbulent flow melt mixing process, and mechanical properties of magnesium alloy and magnesium matrix composites (MMC).

New research concern of mine has been the fabrication of the

aluminum-ceramic composite by atomization and the microstructure analysis by SEM, XRD, TEM.

Thermoelectric materials were fabricated by mechanical alloying (MA) and pulse discharge sintering (PAS) processes. Mechanical

alloying is a good process to get homogeneous distribution of solute elements in alloy matrix. On the other hand, PAS is an efficient process to obtain fully densified materials in a short sintering time. Fe-Si alloy are widely used in electronic and electric power applications and especially as transformer magnets and magnetic cores because of their excellent soft



magnetic properties. There are several methods for measuring the effect of Mn content in Fe-Si alloy, that is, electric resistivity and scanning electron microscope. The relationship between temperature and the Mn content in the Fe-rich portion of Fe-Si alloy was investigated using DSC.

A copper matrix composite reinforced with in-situ TiB₂ nano-particle was successfully fabricated by turbulent in-situ mixing process. The microstructure and mechanical and electrical properties of the in situ composite were investigated. The results showed that the in situ formed TiB₂ particles, in which the size was in the range of 50 - 200nm, were homogeneously dispersed in the copper matrix. The interface between the nano-scale particles and the matrix was clean without a transitional layer. Because of the reinforcement, the hardness and Young's modulus of the composite were improved with the increment of cooling rate. Moreover, the in-situ Cu-TiB₂ composite exhibited higher electrical conductivity with increasing of cooling rate.

Magnesium alloys have great potential for high performance structural applications because of their low density and high specific strength. Mg-Al based alloys, such as AM60B and AZ91D, which exhibit a good balance of strength, ductility and corrosion are used extensively in automotive applications such as panel beams, transfer case, steering components and various housing. However, Mg-Al based alloys have poor creep resistance at temperature above 120°C, which has made them inadequate for major power-train applications; automatic transmission cases and engine blocks can operate at the temperature up to 200°C and show large decrease in strength at elevated temperature due to the thermally unstable phase, Mg₁₇Al₁₂(β). In order to improve mechanical properties of the

magnesium alloys at elevated temperature, the formation of thermally stable precipitates or dispersoids are required. The microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-xSn-5Al-1Zn alloys were investigated. The microstructures of the alloys were characterized by the presence of Mg₂Sn and Mg₁₇Al₁₂ precipitates. The greatest tensile strength and elongation were obtained at the alloy containing 5wt% Sn at room temperature. The micro-hardness of the alloys and volume fraction of the Mg₂Sn precipitates increased with increasing Sn content. Fractographic analysis demonstrated that dimple and cleavage facet were dominant mechanisms of these alloys tested at room and elevated temperature. The portion of cleavage facet was increased with the increment of the Sn content at room and elevated temperature.

Mg matrix composites were fabricated by a squeeze casting process. Reinforcement was aluminum borate whisker (AIBOW, Alborex). The advantage of the Alborex as the reinforcement for magnesium matrix composite were its chemical stability in magnesium alloy and low cost. A AIBOW preform was infiltrated by the molten magnesium alloy and sound composites were successfully fabricated. The aging behavior aluminum borate whisker (AIBOW) reinforced AS52 alloy was examined by hardness test and interface was investigated by transmission electron microscopy (TEM). The results showed that peak aged conditions of the AS52 composite were 15hrs aging at 170°C. The MgO layer, the interfacial reaction of between reinforcement and matrix, with 20nm in thickness was produced at the interface. As increasing aging time, the thickness of interfacial reaction layer increased to 50nm in thickness.

.....◆ ホウ素系ネットワーク物質における物性制御

(独)物質・材料研究機構 主幹研究員 森 孝雄

近年、新規な機能性材料を与える化合物群としてネットワーク物質への期待が増してきた。ネットワーク物質は、クラスターを主な構成要素とする化合物、および、2次元的な原子ネット構造を含む層状・層間化合物をいい、そうしたネットワークの構造的な秩序=トポロジーがそれら化合物の物性に密接に関わっているという特徴がある。私はそうした側面でネットワーク物質に注目して、特にホウ素系ネットワーク物質について研究を進めている。

ホウ素の特色は、同じようにクラスターや層状のネットワークを組みたがる炭素(フラーレンやグラファイト関連物質等)に比べて、電子不足であり(例えばクラスター固体中でボンディングしているB₁₂正二十面体は2個電子不足の状態 intricosahedral



bonding=26 + outward bonding=12 - 12x3 = 2 であり)、そのため、電子を供給してクラスター間隙に入り込む希土類原子との相性が良く、多彩な新規希土類ホウ素化合物を形成することが見出されている(レビューとして、T. Mori, "Higher Borides", in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-earths, Vol. 38, ed. K. A. Gschneidner Jr., J. -C. Bunzli, and V. Pecharsky (North-Holland, Amsterdam, 2008) pp. 105-173)。また、C、N、Siなどの少量の第3元素を添加することにより、それらがbridging siteとしてホウ素クラスター化合物のトポロジーを大きく変化させて新規化合物の創製を可能にする。希土類原子に起因した磁性などの有用な性質が得られるが、実はホウ素ネットワーク自体に起因した新規な機能も見つかっている。例えば、本来磁性が期待されていなかったような希薄な局在f電子絶縁体系であるB₁₂正二十面体化合物において、予想を大きく超える強いカップリングを有する多彩な磁性:3次元長距離秩序、2次元的なスピングラス系、1次元的かつdimer的な転移等が見出されている。構造の構成要素であるB₁₂正二十面体が磁気相互作用の担い手たることが示唆されている。本客員期間に金研における共同研究をとおして以下のような研究の発展が得られている。

新規な中高温熱電材料の開発

ホウ素クラスター骨格の“強さ”(高温耐性)や内在する低熱伝導率を活かし、中高温の熱電材料としての新たな可能性が見つかった。有望な新規p型材料のREB₄₄Si₂(RE=希土類元素)に加えて、今までp型しか存在しないと考えられていた化合物群に世界で初めてn型化合物を見出した(図1)。これらは高温p型材料として確立されていて実際米国Hi-Z社などが製品化しているボロンカーバイドと構造に類似性があり、20年以上切望されていたn型カウンターパートと成り得ることが期待される。本客員期間において、ドーピングをとおして、これらの新規熱電材料の性能を大きく向上させる道筋が得られた。

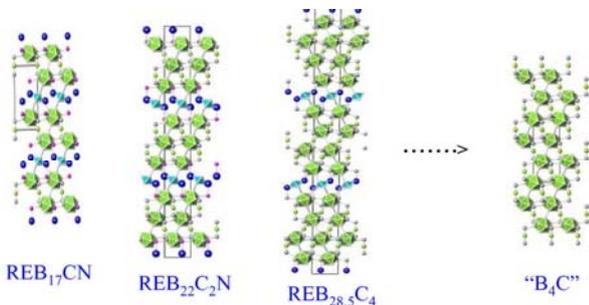


図1 新規低熱伝導率 n 型化合物

2次元[B]面を持つ化合物における本質的なbuilding defectと物性への影響

TmAlB₄は、ホウ素の2次元面を持ち、そのホウ素の面の中間

に金属原子のTmやAlが挟み込まれたようなYCrB₄-型構造をしている。良く知られているAlB₂-型構造と構造の類似点があり、トポロジーの観点から、TmとAlの金属原子のサイズの違いにより、単一金属のAlB₂-型構造の六角形と違い、ホウ素は特徴的な五角形と七角形を形成することになる。また、配置として、タイルを敷き詰めるように、このpolygonと対応する金属原子の構造構成要素の配置の仕方により、YCrB₄-型構造の他にThMoB₄-型構造も存在する。

TmAlB₄においては、磁気転移ネール点以下の温度で複数の相転移が起きていることが観測された。その起源について、YCrB₄-型構造の2次元面内に、必然的に“tiling”模様の異なるThMoB₄-型構造のbuilding defectが発生し(図2)、複数転移という形で物性に影響を及ぼしていると考えられることが分かった。

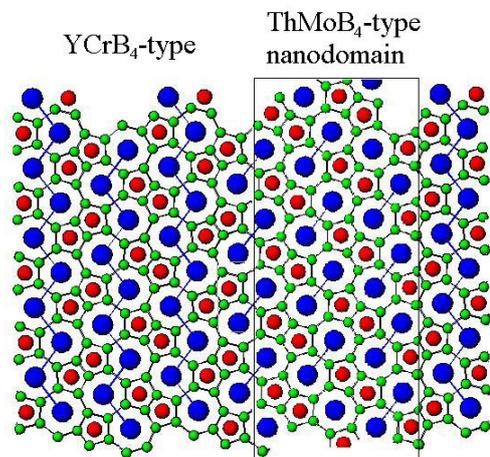


図2 TmAlB₄におけるbuilding defect

YCrB₄-型構造の化合物は 100 種類以上あり、このbuilding defect発生現象の普遍性にも興味が持たれる。金研においては、共同研究により、building defectの直接的な観測が成功し、また、新規なタイル状化合物のTm₂AlB₆においても複数転移が観測された。このdefect発生メカニズムを解明する研究を進めており、制御方法の開発も期待される。

客員期間中には、上記の成果に関連して、国際会議のE-MRS 2008 Spring Meeting(ストラスブール)、SCTE08(ドレスデン)、ISBB2008(松江)で招待講演を行い、今後開催されるTMS2009(サンフランシスコ)にも招待講演を依頼された。金研の方との共著の論文も客員期間中に英文誌に5編投稿し(現段階で4編アクセプト)、今後の研究展開も期待されます。

最後に、この研究では、宍戸統悦准教授からの多大なるご指導とご協力を頂きまして、川添良幸教授、佐原亮二助教、湯蓋邦夫助教、センター長の後藤孝教授、所長の中嶋一雄教授をはじめとする方々からも貴重な研究協力を頂いたことに感謝いたします。

The formation of Ca-P layer on TiO₂ nanotubes prepared in organic electrolytes

Prof. X.J. Yang

School of Materials Science and Engineering
Tianjin University, P R China



A new method for preparing a bioactive apatite layer on pure titanium surface was reported. Firstly, A layer of TiO₂ nanotube film was fabricated on titanium by electrochemical oxidation in glycerol-water electrolytes containing fluoride ion. Then, the bio-mimetic growth of Ca-P layer on the surface of TiO₂ nanotubes film was carried out in 1.5 SBF. In this work, we described the influence of potential on the morphology of TiO₂ nanotubes and the effect of growth time on the thickness of Ca-P layer.

An electrochemical cell with a two-electrode arrangement was employed to form the self-organized TiO₂ nanotubes. As shown in Fig.1(a), the nanotubes are opened at the top, and closed at the bottom. The morphologies of the nanotubes are mainly round or oval with half-shell bottom, and the array of them on Ti surface distributes vertically and evenly. The ultimate length of the nanotubes reaches approx.1425±5nm with an optimal diameter distribution at a potential of 30V during electrochemical oxidation. When the voltage is above 40 V, the nano-structure of the TiO₂ film will be destroyed and turn to form an irregular porous structure. In order to determine the phase composition of self-organized nanotubes, the related sample (anodized at 30V) was analyzed by XRD. The result reveals that the sample contains not only the amorphous phase but also trace amount of crystalline TiO₂. This result verifies the presence of crystalline anatase structure after anodizing at 30V without thermal treatment. This phenomenon is very interesting, because an annealing process is usually necessary for converting the amorphous phase into the crystalline one such as anatase or rutile phase.

The investigation of bio-mimetic growth on pure titanium after anodization treatment was further pursued in this work. The aim of this research is to confirm whether Ca and P elements can be deposited on the surface of the nanotubes or

not. The samples were anodized at 30V in water/glycerol (1 : 1 vol%) /0.3M NH₄F (Fig 1a), and subsequently immersed in 1.5SBF(Simulated body fluid) for 1d, 3d, 5d, and 7d for biomimetic growth of Ca-P layer. Fig.1(b)

shows the sequence of corresponding SEM images of the sample that was immersed in 1.5SBF for 5d. We observed that many small spherical particles were formed on the surface of the TiO₂ nanotubes only after 1d immersion in 1.5SBF, which implied that the Ca-P layer can be synthesized on the surface of TiO₂ nanotubes. The spherical particles of Ca-P layer deposited firstly on the top of nanotube wall, and then the distribution of the spherical particles gradually became dense with the expansion of the growth time. The thickness of the coating increased from 60 to 240±5nm with time from 1 day to 7 days. The result of EDS shows that the surface layer mainly contains Ca and P.

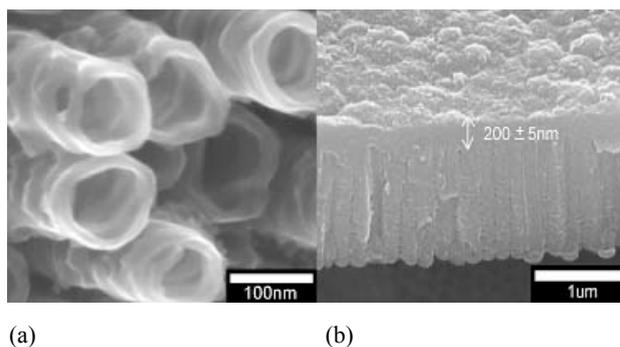


Fig. 1 SEM images of the nanotube grown in water-glycerol electrolyte (1:1 vol %) containing 0.3M NH₄F at 30V(a) and Ca-P layer grown in 1.5SBF for 5d(b)

各種受賞・表彰

- 2007年12月14日
4th Materials Science School for Young Scientists 東北大学金属材料研究所 Best Poster Award
 “Glass Forming Ability & Magnetic Properties Fe-B-Nb-RE Bulk Glassy Alloys” について(ポスター)
 Sangmin Lee, Hidemi Kato, Takeshi Kubota, Akihiro Makino and Akihisa Inoue
- 2008年3月15日
2007年度プラズマ応用科学会誌 最優秀論文賞
 「ガストネル型プラズマ溶射により作成した Fe 系ガラス膜の組織構造と機械的特性, プラズマ応用科学 15[2](2007), 117-122.」の論文について
 小林明、矢野正治、木村久道、井上明久
- 2008年3月21日
東北大学大学院 工学研究科長賞
 卓越した学業成績と研究成果
 五十嵐仁 (指導教官: 牧野彰宏)
- 2008年5月16日
インテリジェント・コスモス奨励賞
 微細組織制御による高品質 Si バルク多結晶の創製と高効率太陽電池への応用
 宇佐美德隆
- 2008年5月21日
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 第2回共同利用研究課題最優秀賞
 「Zr 基金属ガラスの過冷却液体領域における粘性測定」に関する研究について
 山崎徹、谷本陽佑、横山嘉彦、木村久道、井上明久
- 2008年5月21日
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 第2回共同利用研究課題最優秀賞
 「硬磁性材料のモデルマテリアルの作製と保磁力メカニズムの解明」に関する研究について
 嶋敏之、加藤元、後藤隆夫、高梨弘毅
- 2008年5月21日
本間記念賞
 結晶作製への専念による、本所における結晶材料開発の研究分野の発展への、技術面からの大いなる貢献
 菅原孝昌
- 2008年5月27日
粉体粉末冶金協会 第1回新技術・新製品賞
 「金属液体の多段階粉碎技術の開発と急速凝固球状微細粉末の作製」の研究について
 王新敏、井上明久、木村久道
- 2008年6月27日
第5回「次世代の太陽光発電システム」イノベティブPV奨励賞
 結晶Si太陽電池の高効率化へ向けた Si バルク多結晶中亜粒界の総合研究について
 沓掛健太郎
- 2008年7月7日
第48回原田研究奨励賞
 金属炭化物-金属ホウ化物共晶複合材料の組織制御塗 溶
- 2008年9月23日
第31回日本金属学会技術開発賞(共同受賞)
 高密度水素貯蔵材料としてのアルミニウム水素化物(AlH_3)の合成技術の開発
 折茂慎一
- 2008年9月24日
第11回日本金属学会優秀ポスター賞(共同受賞)
 構造相転移に伴う LiBH_4 での“リチウム超イオン伝導”の発現
 三浦遥平、松尾元彰、折茂慎一
- 2008年9月24日
第11回日本金属学会優秀ポスター賞(共同受賞)
 Zr-Cu-Al系金属ガラス合金の過冷却液体領域における粘度測定
 谷本陽佑、山田昌弘、山崎徹、菊池丈幸、横山嘉彦、井上明久
- 2008年11月16日
ASPT08 Excellent Presentation Award
 Surface Properties of Spark Plasma Sintered FeBNbY Bulk Metallic Glass
 Sangmin Lee