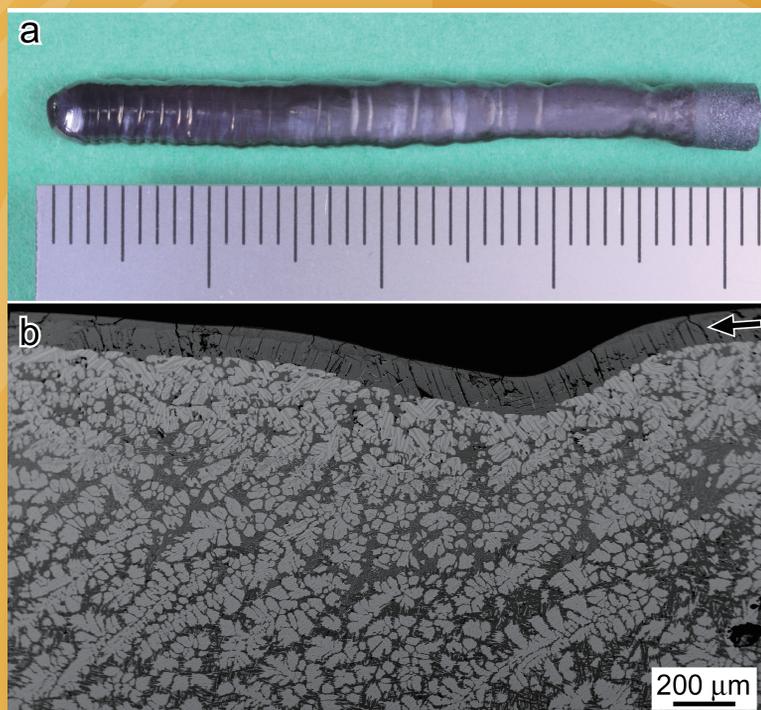


金属ガラス ニュース

ARC MG Newsletter

総合研究センター

vol. 13
2012. 5



(a) 光学式浮遊帯域溶融炉で作製されたLi-Mn-O系結晶棒。
(b) 結晶棒外周部の反射電子像。矢印領域：LiMn₂O₄相。

CONTENTS

- センター長よりご挨拶： 牧野 彰宏
- 表彰：金属ガラス総合研究センター第6回共同利用研究課題最優秀賞表彰
 - 就任挨拶： 吉年 規治
 - 張 岩
- H23年度客員研究員 研究成果報告： 辻 伸泰
- 嶋 敏之
- H23年度外国人客員研究員 研究成果報告： Zhenduo Cui
- Hyung-Seop Shin
- Zhong Zeng
- Alain Jacques
- 展示室見学者・視察者 一覧
- 各種受賞・表彰

◆ センター長よりご挨拶

金属ガラス総合研究センターの新たな発展に向けて～均質非晶質材料からナノヘテロ構造制御材料へ～

金属ガラス総合研究センター

センター長 牧野 彰宏

〈組織の経緯と名称の変遷〉 金属ガラス総合研究センターの組織機能は自主的研究開発と全国共同利用の2つである。後者は、諸先輩の財産である種々の材料作製から評価、分析に至る多様な装置を全国の材料研究者に開放し、材料コミュニティの発展にとって重要な役割を果たしてきており、今後も維持、充実が必要である。ここでは、前者について私見を述べ、組織名称を含め今後のセンターの方向についての議論のきっかけとしたい。

本組織のルーツは、1987年に本所が全国共同利用型研究所に改組された時に新設された新素材開発施設であり、当時“新素材”は新しい用語として新鮮味をもって迎えられた。本施設は、原子・分子レベルで構造・組織制御を行い、新機能を示す新規物質を創製し、工業化することを目的としており、特に研究部門での基礎研究を通して得られた成果の工業化を橋渡しする立場にあるものと位置づけられた。初代施設長として当時アモルファス金属研究開発の世界的リーダーの一人であった増本健教授が務められ、以降、アモルファス金属、ナノ結晶金属、ナノ金属粒子、ナノ・コンポジットセラミックス、傾斜機能材料、高機能複雑構造酸化物、ナノ準結晶分散金属、バルク金属ガラス、Ti基の形状記憶・超弾性合金などの創製、開発などで世界トップレベルの多くの研究成果を挙げ、一部の材料は新材料として実用化され、社会貢献してきた。その間、1996年にマイクロ材料研究部、ナノ材料研究部、材料設計研究部、開発部からなる新素材設計開発施設として改組され、教員数も教授1、助教授3、助手3となり、また同時に10年の時限施設となった。新素材設計開発施設本施設は2006年に10年間の時限を迎えることから、2003年に外部評価を受けて、当時の金研の主要テーマであったバルク金属ガラスを中心とした研究開発さらには工業化を行うグローバルな総合研究に年限を決めて特化・集中してさらに積極的に推進すべきであるとの提案を受け、本所の平成16年度から22年度までの6年間の中期目標・中期計画の中に本施設の金属ガラス総合研究センターへの改組・新設が盛り込まれた。以降現在に至るまで、バルク金属ガラスの研究は多くの成果を生み、また、応用製品についてもマイクロモーターや圧力センサーなど数々の実用化が可能になりつつあることから一定の役割を果たしたと考えられる。これらの観点から考えると、今年度（24年度）が既にスタートした現在、金属ガラス総合研究センターの名称の存続期限は既に切れていることになり、早急に将来に向けて組織名称を決める必要がある。



〈金属ガラス（アモルファス金属）の研究開発状況〉 センター創設時の中心的研究対象であったアモルファス金属は当時の“夢の新素材”から既に40年以上を過ぎた今、良い意味でも悪い意味でも“現実の材料”として認識されていると言える。当時のFe基アモルファス急冷薄帯の成功は、軟磁性材料としての工業的なインパクトのみならず、材料研究者に化学的に均質なランダム構造が容易に実現できること開示し、結晶の対極である非結晶材料への新たな局面を拓いたことの意義は大きい。以降、1980年代後半からより大型な材料（バルク金属ガラス）の探査や逆にその不均質性を利用したナノ結晶化の研究が行われ、様々な成果が得られてきたことは周知の事実であるが、とりわけ金属ガラスの研究開発は金研が世界を牽引し、この分野の発展に大いに寄与してきた。金属ガラス総合研究センターへの名称変更はこの頃行われた。近年、バルク金属ガラスの研究においては、大型化に限界が見え始めた中、例えば塑性変形の改善のために不均質性を積極的に導入するなど、大型均質な材料を目指すことだけではなく優れた機能特性実現のため不均質性の制御も行われている。他方、ナノ結晶の研究では、軟磁性材料としての創世記（1980年代後半）以降20年以上にわたり学術、工業両面において新たな展開は見られなかったが、センター内研究の最近のトピックスである超低損失高Fe濃度ナノ結晶軟磁性材料は、金属ガラスや従来のナノ結晶材料で行われてきた“過度の合金化”に頼らず、急冷Fe基アモルファス相中のナノスケールの不均質性の制御がナノ組織実現の重要なポイントとなっている点と高Fe濃度であるに起因してその特性が従来の非平衡相軟磁性材料を著しく上回る点で従来材料と一線を画し、学術的にも工業的にも新たな局面を開く可能性がある。この材料は、100年以上にわたり軟磁性材料の大半を占めてきたケイ素鋼に置き換わることにより、3%以上に電力損失削減が可能であるため、その実現を目指し産官学の協力体制の下で大型国家プロジェクトが今年度よりスタートする予定である。

以上述べてきたように、金属ガラスを含むアモルファス金属においては、長年追求されてきた材料組織の均質性の研究開発が成熟期に入りし、不均質性の制御が今後の重要な課題の1つになってゆくと推察され、現在大きな変曲点を迎えているように見える。

〈将来に向けた本センターの名称について〉

記述した研究トレンドの変化は非平衡材料に関するものであるが、変化の仕方は千差万別であるにしろ、この分野に限ったことでは無いであろう。今後の予測し得ない研究にまつわる様々な変化や社会状況の変化への対応を考慮すると、研究分野や領域を狭く限定するものや世相をあまりに強く反映したトレンド的な組織名は相応しくないと考えられる。とは言え、金研の存在価値の向上の観点からあまりに一般的名称や、インパクトに乏しい名称も好ましく無いように思われる。今後、関係者の多面的な議論を踏まえて結論を出して行く必要がある。

以上、本センターの現状、課題を記述しましたが今後のセンターの発展を期する所存です。皆様方のご理解、ご指導をお願いいたします。

表彰

金属ガラス総合研究センター第6回共同利用研究課題最優秀賞表彰

平成 24 年 5 月 21 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をしたもので、平成 23 年度は下記の 2 名が受賞されました。

「新規クリーンエネルギー用ナノクリスタルの創成に関する研究 3」

信州大学工学部環境機能工学科 手嶋 勝弥（共同研究対応教員 湯蓋 邦夫）

「アモルファス水素吸蔵合金薄膜の水素放出特性」

名城大学 土屋 文（共同研究対応教員 永田 晋二、四竈 樹男）

（文責：横山 嘉彦）

就任挨拶

金属ガラス総合研究センター 助教
吉年 規治

工学研究科材料システム工学専攻より 4 月 1 日付で金属ガラス総合研究センターの助教として着任いたしました。これまで私は鉄系金属ガラス粉末作製プロセスの開発や粉末冶金技術および粘性流動成形加工に関する研究を行ってきました。金属ガラスは非常にユニークな特性を発現する材料であり、これらの特性を活かした工業的応用が期待されています。特に粘性流動特性は従来の金属には見られない特性であり、この特性の発現は加工プロセスの観点から大きな魅力であるといえます。近年では精力的な合金探索や加工プロセスの高精度化により、安価な工業材料として知られる鉄を主成分とした合金系においても粘性流動加工が可能となっておりその利用用途も多岐にわたるものと考えられます。一方で、粘弾性特性評価や局所構造の解明など明らかにするべき課題も多く残されています。

金属材料研究所はこの金属ガラスの研究において国内外を通じて中心的な役割を果たしており、これまで一貫して鉄系金属ガラスを研究してきた私にとって金属ガラス総合研究センターで研究ができることは非常に嬉しい限りです。

本センターには多岐にわたる試料作製装置および分析機器が備えられており、これらを活かしてナノ結晶材料など非平衡材料へと研究対象を広げて参りたいと考えております。微力ながら本センターの発展に貢献できるよう職務を全うしたいと考えておりますので、ご指導いただきますようよろしくお願いいたします。

金属ガラス総合研究センター 教育研究支援者
張 岩

4 月 1 日付にて金属ガラス総合研究センター 教育研究支援者に着任致しました。この度ご採用いただくにあたり、牧野先生には大変御尽力いただきました。

私は、2006 年 4 月より、金研の旧井上研の研究生として一年間勉強をし、2007 年 4 月から、牧野研究室において修士課程と博士課程の計五年間、非常に充実した研究生活を過ごす事が出来ました。学生時代には井上先生、牧野先生ご指導の下、鉄系金属ガラスおよびナノ結晶材料に関する研究を始めました。省エネルギーを背景に、より低磁気損失な軟磁性磁心材料の作製技術の発展がモータの高性能化を推し進める中、私は液体急冷法および放電プラズマ焼結法により、金属ガラスやナノ結晶の軟磁性合金の開発を行いました。軟磁性材料に関する専門知識や製造技術などは全く分からない初心者から、3 年間の軟磁性材料の研究に身を投じ、失敗の苦渋と成功の喜びを経験しながら、本質的な性質やノウハウを身につけ、その研究を遂行する事に自信が持てるようになった今、様々なアプリケーションに対応し、軟磁性性能の改善を図りつつ、低損失化に着目し、より優れた軟磁性磁心材料の開発研究に推進してまいりたいと考えております。

今後は、これまでの金研での六年間の充実した研究生活を胸に、また自分らしさを忘れないようにしながら、当センターの発展に貢献すべく頑張りたいと思っています。どうかご指導の程よろしくお願いいたします。

平成 23 年度客員研究員 研究成果報告

異種金属接合体の巨大ひずみ加工による非平衡材料創製

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻
教授 辻 伸泰

平成 23 年 4 月から半年間、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いただくことになり、大変楽しみにしていたところ、3 月に東日本大震災が起きました。東北大学および金属材料研究所も大きな被害に遭われたことは、誠に残念でした。被災者の方々に、心よりお見舞い申し上げます。大震災のため、4 月は客員教員としての滞在ができませんでしたが、5 月から 9 月まで、無事客員としての勤務を果たすことができました。私はこれまで、超微細粒あるいはナノ組織金属材料に関する研究に主として取り組んできました。従来、バルク金属材料の平均粒径は、どんなに細かくできても $10\mu\text{m}$ 程度でしたが、それを $1\mu\text{m}$ 以下に超微細化することが可能となり、それに伴って、強度や低温靱性などの材料特性の飛躍的な向上の可能性が見えてきたことから、世界中で極めて活発な研究活動が行われています。バルク超微細粒金属材料（あるいは Bulk Nanostructured Metals : バルクナノメタル）を作製する方法の一つに、巨大ひずみ加工法（Severe Plastic Deformation: SPD）があります。巨大ひずみ加工プロセスにおいては、バルク金属材料に対し、対数相当ひずみ 4~5 以上の極めて大きな塑性ひずみが与えられ、その過程で内部組織がナノ化します。ところで、異種金属や合金の粉末にボールミリングを施すと、いわゆるメカニカル・アロイングが生じて、過飽和固溶体や非晶質相などの非平衡相が得られることはよく知られています。この過程では、粉末の変形、分断、圧着などが繰り返して生じていると考えられますが、これは一種の巨大ひずみ加工プロセスでもあります。そこで我々は、異種金属の接合体に対して巨大ひずみ加工を施し、バルク形状のまま非平衡相を作製することを考えました。バルク・メカニカル・アロイングと呼ぶことのできるこのプロセスでは、ひずみ量等の加工条件を制御できますので、容器の中がブラック・ボックスとなっていた粉末プロセスとは異なり、非平衡相の形成過程・機構の解明も期待できます。図 1 には、純 Cu と純 Zr の積層体に対して、ARB（Accumulative Roll Bonding）法による巨大ひず



イヤーが非晶質化していることが分かります。平行して行った分析の結果、巨大ひずみ加工中には、主に Cu 原子が Zr 層に固溶していった過飽和固溶体を作り、ある程度以上の濃度になると非晶質化することなども分かっています。本年度は、Cu/Ni、Cu/Ag、Cu/Zr という 3 種の異なる異種金属対に対し、HPT（High Pressure Torsion）法による巨大ひずみ加工を行いました。HPT は、円盤状の試料に数 GPa の圧縮圧力を加えながらねじり変形を行うプロセスであり、円周方向に極めて大きなせん断変形を加えることができます。なお、Cu-Zr 系は、大きな負の混合のエンタルピー変化を有する一方、Cu-Ni 系の混合のエンタルピー変化はほぼゼロであり、また Cu-Ag 系は正の値を有することが知られています。Cu/Ag 系および Cu/Zr 系の場合、HPT 回転数（ひずみ量）の増加とともに、初期金属の鋭い X 線回折ピークが徐々に弱まり、ブロード化していくこと、20 または 50 回転後には、結晶の鋭い回折ピークは消失し、ブロードなピークのみが観察されることが明らかとなりました。Cu/Ni 系の場合には、5 回転までは Cu と Ni の回折ピークがそれぞれ観察されるが、それ

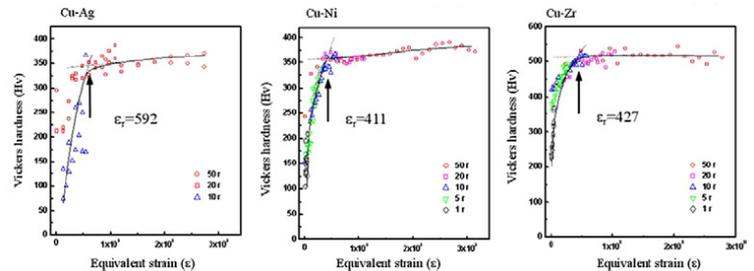


図 2 種々の回転数（ひずみ量）まで HPT による強加工を施された (a) Cu/Ag, (b) Cu/Ni, (c) Cu/Zr 異種金属対のビッカース硬さと測定点の相当ひずみの関係。

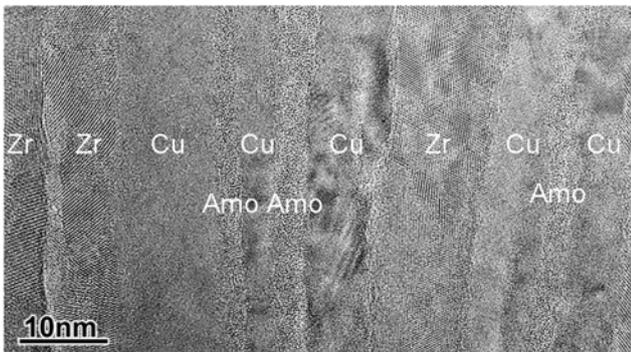


図 1 ARB プロセスにより相当ひずみ 13.9 まで強加工された Cu/Zr 積層体の HREM 像。「Amo」領域は非晶質化している。

み加工を、相当ひずみ 13.9 まで施した場合の高分解能電子顕微鏡（HREM）像を示します。Cu と Zr のナノレイヤー構造が観察されますが、両金属の界面や、幅の狭い Zr レ

ぞれのピークは回転数の増加とともに徐々にシフトしていき、20 回転後には 1 系統の FCC 結晶のピークに合体することが分かりました。いずれも、巨大ひずみ加工によってバルク・メカニカル・アロイングが生じ、過飽和固溶体や、場合によっては非晶質相などの非平衡相が形成されたことを示しています。種々の回転数（ひずみ）まで HPT 加工された 3 種類の試料に対し、種々の半径位置でビッカース硬さ試験を行い、各点の硬さを相当ひずみの関数として、図 2 にプロットしてみます。試料の硬さは相当ひずみの増加とともに増大しますが、それぞれあるひずみ量以降は増加率が低下し、一定の硬さを示す傾向が現れています。変化の生じるひずみ量の値は、411~592 であり、これらはバルク・メカニカル・アロイングによって均一な混合が生じるのに必要な臨界ひずみであると考えられます。今後は、こうした巨大ひずみ加工により固相ルートで形成される非平衡相、特に非晶質相や金属ガラスが、液相ルート（凝固法）などの他のプロセスにより作製される場合とどのように構造や物性が異なるのかを明らかにしていきたいと

考えています。半年の任期中、月に1-2回のペースで金研に滞在させていただきました。その際に、大きな余震に遭遇したこと(8月19日)もありましたが、事務局のみなさんや先生方がすぐに私の部屋に来てくださり、ヘルメットと手袋などを装着し中庭に避難するよう、きびきびと迅速に誘導して下さったことが強く印象に残っています。震災を乗り越え、金属ガラスセンターおよび金研がさらに発展されることを祈念しています。滞在中、数多く議論にのっていただいた共同研究者である横山嘉彦准教授、杉山和正教授には、深くお礼申し上げます。特に横山

先生には、食事にもつきあっていただいたり、多岐にわたってお世話になりました。事務室の千葉様、善積様にも素晴らしいサポートをいただき、ありがとうございました。また、滞在中に、千葉研究室や古原研究室などで、先生方や院生の皆さんと種々の議論を行えたことも、大変有意義な経験でした。今回の客員業務を経て、金研およびガラスセンターとの関係性がより深まったと感じています。貴重な機会を与えていただいた関係各位に、心よりお礼申し上げます。

金属ガラス合金薄膜の作製と過冷却液体の粘度制御

東北学院大学工学部電子工学科
教授 嶋 敏之



平成23年10月から平成24年3月までの6ヶ月間、東北大学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17年3月に金研を離れた後も金属ガラスセンターの共同利用を利用して頂き研究を行なって参りましたが、客員に採用して頂いたことで密度の

濃いディスカッションが直接行えたことは研究を推進する上で非常に有効でした。

今回、取り組んだ研究テーマは「金属ガラス合金薄膜の作製と過冷却液体の粘度制御」に関する研究です。一般にZr-Cu-Al系を基本とするZr基の金属ガラス合金は優れた機械的性質を有しておりますが、このような優れた性質の発現は原子の結合状態に大きく左右されると考えられています。本合金系、特にZr量が多い亜共晶組成において、唯一金属ガラスが軟化する事を金属ガラスセンターの横山准教授らのグループが見出し、強靱な金属ガラスの合金設計に大きな寄与をしております。本研究はこれらの高延性を有するZr系金属ガラス薄膜を作製し、その液体粘性を制御することにより見かけの加工硬化現象を可能にする新しい高延性バルク金属ガラス薄膜の開発を行うことを目指しました。

試料はマルチターゲット高速スパッタリング装置により作製しました。本装置は最大3枚までのターゲットが搭載可能であり、薄膜作製時には試料とターゲット間距離は50~60mmで行いました。到達真空度は 3×10^{-4} Pa以下、成膜中のArガス圧は2 Pa、基板温度は室温、基板にはSi(100)を用いました。成膜中にこれらのターゲットの投入電力を変化させ厚さ1 μ mの薄膜を作製しました。ターゲット(直径50mm)は全て金属ガラスセンターにおいてアーク溶解により作製し、作製した試料の組成分析はEPMA、結晶構造はX線回折法により評価いたしました。

図1にZr量の異なるターゲットにより作製したZr-Cu-Ni-Al薄膜のX線回折パターンを示します。各試料はそれぞれ(a): Zr₆₅Cu₂₀Ni₇Al₈, (b): Zr₇₀Cu₁₅Ni₇Al₈, (c): Zr₇₅Cu₁₀Ni₇Al₈, (d): Zr₈₀Cu₅Ni₇Al₈(at.%)であり、比較のためにSi(100)基板の回折パターンを(e)に示します。このように(a), (b)および(c)の組成においてはアモルファス構造特有のブロードなパターンが確認されました。特に(c)の組成はバルク状態ではアモルファス化が困難ですが、気

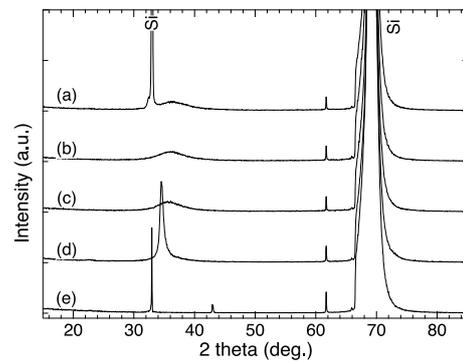


図1. 異なる組成のターゲットにより作製したZr-Cu-Ni-Al薄膜のX線回折パターン。(a): Zr₆₅Cu₂₀Ni₇Al₈, (b): Zr₇₀Cu₁₅Ni₇Al₈, (c): Zr₇₅Cu₁₀Ni₇Al₈, (d): Zr₈₀Cu₅Ni₇Al₈. 比較のために(e): Si(100)基板の回折パターンも示す。

相急冷法がアモルファス構造を得るのに有効であることを示しています。また、ブロードな回折パターンは成膜時の投入電力が低く、Zrの割合が少ない試料で多く見られる傾向がありました。ここで、Zr量が80at.%と最も多い(d)の試料においてはこれらの投入電力ではブロードなパターンは得られませんでした。

そこで、次に80at.%Zrの試料においてアモルファス構造を得るためにZr以外の組成を少しずつ変化させた6種類のターゲットを再度作製し条件探索を行いました。それらの試料の代表的なX線回折パターンを図2に示します。

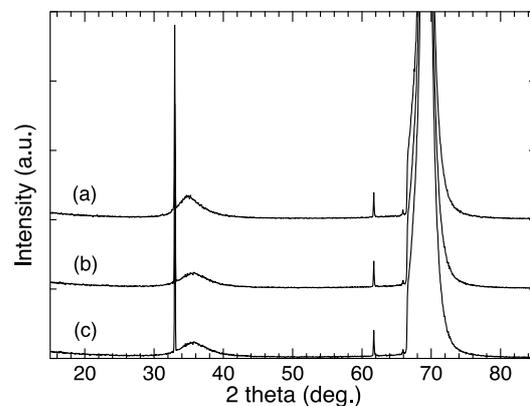


図2. 成膜条件を変化させて作製したZr量が80at.%のZr系金属ガラス薄膜のX線回折パターン。(a): Zr₈₀Cu₆Ni₆Al₆, (b): Zr₈₀Cu₆Ni₆Al₆, (c): Zr₈₀Cu₂Ni₁₂Al₆.

なお、スパッタ時の成膜速度を1/7程度に減少させて試料

を作製しました。その結果、(a): $Zr_{80}Cu_6Ni_6Al_8$, (b): $Zr_{80}Cu_6Ni_8Al_6$, (c): $Zr_{80}Cu_2Ni_{12}Al_6$ の試料において結晶化に伴うピークが観察されないブロードなピークが確認できました。しかしながら、透過電子顕微鏡による微細組織の観察を始めとした詳細な構造解析が今後は必要であると考えられます。

最後に、実際に作製した Zr 系金属ガラス薄膜を用いて精密転写を行なった結果を示します。図 3 は膜厚が $1 \mu m$ の $Zr_{75}Cu_{10}Ni_7Al_8$ (at.%) 薄膜を用いて精密転写を行なった試料の光学顕微鏡像とその断面プロファイルです。これまでの研究により $Zr_{65}Cu_{20}Ni_7Al_8$ 金属ガラス薄膜においては、酸化防止膜の付与により優れた転写特性が得られておりました。今回は Zr 量の多い組成においても、精密転写が行えることが確認できました。このように、新たな高延性バルク金属ガラス薄膜が開発できることが今後のさらなる研究により実現できるものと期待されます。

貴センターに滞在することにより多くの方々との議論をさせて頂く機会が得られ、今後研究する上で重要な指針が得られました。また、世界トップクラスの恵まれた研究環境であることを改めて実感し、羨ましい限りでした。建物にはまだまだ昨年 3 月の大震災の爪痕が多く見られますが、研究設備はほぼ復旧しているようですので安堵いたしております。貴センターの益々の発展をご祈念申し上げます。最後になりましたが、今回このような研究の機会

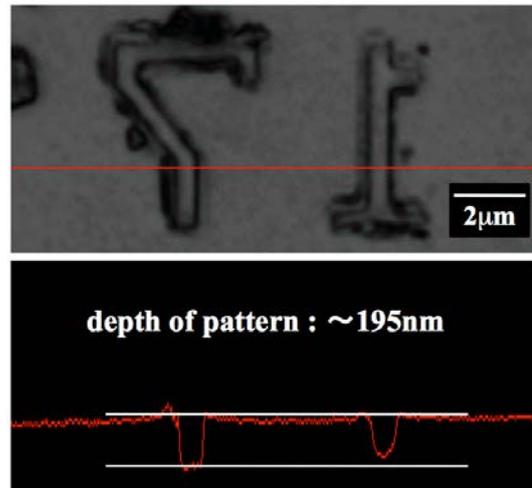


図 3. 精密転写を行なった $Zr_{75}Cu_{10}Ni_7Al_8$ (at.%) 薄膜の光学顕微鏡像とその断面プロファイル。

を与えて下さいました後藤孝センター長、牧野彰宏教授、ご推薦頂きました高梨弘毅教授、横山嘉彦准教授に心より感謝申し上げます。作製した Zr 基金属ガラス薄膜の精密転写は兵庫県立大学山崎徹教授、高島佐衣さんにご協力頂きました。また、SEM/EDX、X 線回折など試料の分析にご尽力頂きました村上義弘技術職員に感謝いたします。センターの事務職員の方々にも大変お世話になり有難うございました。

平成 23 年度外国人客員研究員 研究成果報告

Ti oxides nano-porous surface structure prepared by dealloying of Ti-Cu amorphous alloy

School of Materials Science and Engineering, Tianjin University
Prof. Zhenduo Cui



I visited IMR of Tohoku University from September to November 2011 to work on formation of Ti oxides nano-porous surface structure prepared by dealloying Ti-based amorphous alloy.

Nano-porous metallic materials exhibit special performance in magnetism, optics, electronics, chemistry and other fields, and can be widely used in catalysis, biofiltration, surface enhanced Raman scattering, surface plasmon resonance, sensor, drug delivery, etc. Dealloying, as also called the selective corrosion, is a process that the active elements in the original alloy system are dissolved in the

electrolyte solution, but the inert elements reserve in the alloy and re-assemble into the porous structure. Only limited crystalline alloy systems have been demonstrated to form uniform nanoporous structures. In comparison with crystalline alloys, amorphous alloys are considered as good starting alloy for dealloying due to their monolithic phase with a homogeneous composition and structure down to subnanoscale.

Ingot of Ti-Cu alloys were prepared by arc-melting. The alloy composition (atom ratio of Ti: 30-70%) is represented in nominal atomic percentage of the mixture. The amorphous alloy ribbons with width of 2mm and thickness of 20-30 μm were prepared by melt spinning. The dealloying was carried out using Gamry

Reference 600 electrochemical workstation with a saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode, platinum mesh electrode as the counter electrode. The HNO_3 solutions with different concentrations were chosen as the electrolyte. Reaction temperature was determined by a water bath.

I investigated the influence of three processing factors, named HNO_3 concentration, temperature and load voltage, on the nano-porous morphology. Fig. 1 a (1, 2, 3) show the microstructure of nanoporous surface prepared in HNO_3 solution with different concentrations for the $Ti_{50}Cu_{50}$ alloy under 1.0 V voltage at 70 °C for 4800s. Fig. 1 b (1, 2, 3) show the

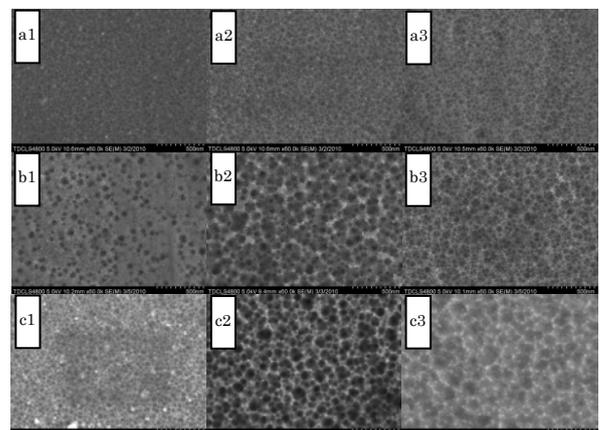


Fig. 1 SEM images of TiCu metallic glass after dealloying under different HNO_3 solution concentration (a1: 3.38mol/L; a2: 5.36mol/L; a3: 7.55mol/L); temperature (b1: 60 °C; b2: 70 °C; b3: 80 °C) and voltage (c1: 0.6v; c2: 1.0v; c3: 1.4v)

microstructure of nanoporous surface prepared in 5.36 mol/L HNO₃ solution at different temperatures for the Ti₄₀Cu₆₀ alloy under 1.0 V voltage for 5400 s. Fig. 1 c (1, 2, 3) show the microstructure of nanoporous surface prepared in 5.36 mol/L HNO₃ solution under different load voltages for the Ti₄₀Cu₆₀ alloy at 80 °C for 10800 s.

In addition, I fabricated the ideal nano-porous structure with the sample under the following conditions: composition of the alloy: Ti₃₀Cu₇₀, solution concentration: 5.36mol/L, load voltage: 1.0 V, time: 10800s, temperature: 70 °C. In this nano-porous metal, average pore size is about 50nm and average pore wall thickness is about 100nm. Fig 2 shows the microstructure of the nanoporous structure prepared under above conditions. The cross section is exhibited in the top right image. The depth of the nano-porous structure is about 500 nm.

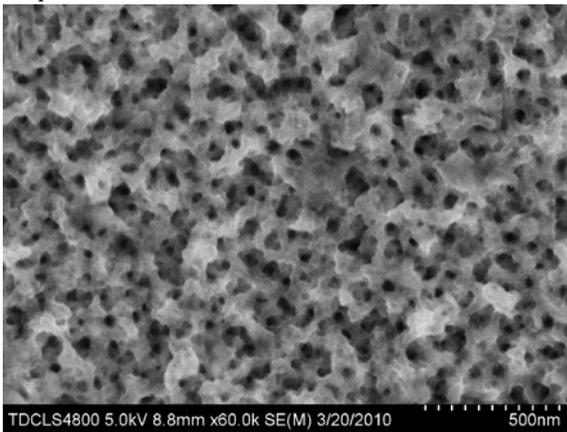


Fig.2 SEM images of nanoporous surface on Ti₃₀Cu₇₀ metallic glass obtained under the following conditions: 5.36mol/L HNO₃, 1.0v, 10800s, 70 °C

Fig.3 shows the XPS spectra of the nanoporous surface as shown in Fig.2. We can see that the main elements contained in the sample surface are Ti, Cu and O, and the contained C as an external element will not be discussed here. The Ti 2p spectrum is treated as three doublet peaks, which are assigned to Ti²⁺, Ti³⁺, and Ti⁴⁺, respectively. The Cu2p spectrum exhibits a doublet peak with binding energy of 932.76eV and 952.69eV, respectively. This doublet peak is assigned to Cu⁺. The single peak with binding energy of 530.24eV in O1s spectrum is corresponding to O²⁻. Combining the analysis of Ti, Cu and O elements, we suggest that the composition of the nano-porous surface is TiO, Ti₂O₃, TiO₂ and Cu₂O. According to the Ti2p spectrum, the relative Molar ratio of TiO, Ti₂O₃, TiO₂ were calculated to be about 40%, 20% and 40%, respectively. In addition, the quantitative analysis of Ti and Cu elements was carried out. The Ti/Cu atomic ratio of

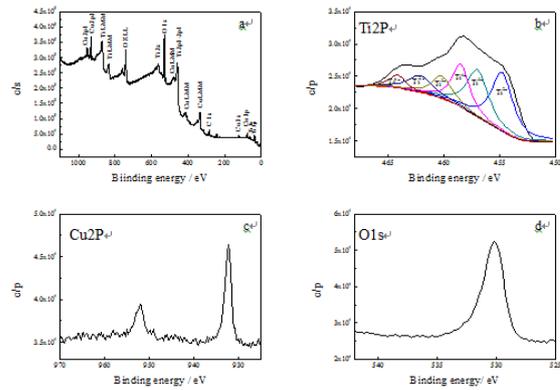
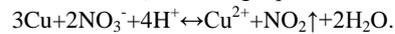


Fig.3 XPS spectrum of the nanoporous surface of TiCu metallic glass a: full spectrum; b: Ti2P; c: Cu2P and d: O1s

nanoporous surface is 9.5, which is much higher than nominal atomic ratio of Ti₃₀Cu₇₀ alloy (0.43). This implies that the Cu atoms are removed during the dealloying process.

As we know, Ti exhibits excellent corrosion resistance due to its passive property. In the HNO₃ solution, dense passive film would be formed and prevent Ti corrosion, whereas, Cu would react with HNO₃ following equation:



From electrochemical aspect, the standard electrode potential of pure Ti (-1.75V for the reaction $\text{Ti} \leftrightarrow \text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^-$ (vs. standard hydrogen electrode)) which is far lower than that of Cu (0.35V for the reaction $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ (vs. standard hydrogen electrode)). It seems that Ti should be removed during dealloying. Actually, the evaluation of reaction tendency using standard electrode potential is not precise since the electrode potential would be influenced by other conditions such as solution composition, concentration and temperature. The corrosion potentials of pure Ti and Cu in a 5.36mol/L HNO₃ solution at 70 °C are 0.92V and 0.1-0.35V (vs SCE), respectively (we could not get a stable value for the Cu because the Cu reacted with HNO₃ violently). The large diversity in corrosion potentials between Ti and Cu results in different dissolution rates during dealloying. Furthermore, potentiodynamic polarization test showed that the anodic current density of pure Ti was less than 10⁻⁶A/cm² for polarization potential of 1.0V (vs. SCE) (not shown in this paper). It indicates that Ti exhibits excellent corrosion resistance and low dissolve rate in HNO₃ solution even though the polarization potential is higher than its corrosion potential.

Finally, I would like to express my deepest appreciation to Prof. Makino for the invitation to IMR of Tohoku University. I am also very grateful to him for all the facilities and supports. I also thanks to Prof. Inoue, Prof. Ninomi and Prof. Wang for their enormous help in my research at IMR.

Similar and Dissimilar Joining of BMG alloys using Friction Stir Spot Welding

Department of Mechanical Design Engineering, Andong National University, Korea
Prof. Hyung-Seop Shin



From 19th of December 2011 to 18th of January 2012, I stayed at Sendai as a visiting professor in the Advanced Research Center of Metallic Glass at the Institute of Materials Research, Tohoku University working with Associate Professor Yoshihiko Yokoyama.

That was my 2nd time as a visiting professor at IMR. I already had an experience to stay at HFLSM, IMR for two months during early year of 2009. Therefore, the environments at IMR are

intimate and quite familiar to me.

Even though almost 8 months had passed since the Great East Japan Earthquake last March 11 that wrought tremendous damage to the Tohoku area, the most-affected areas are still in the early stages of recovery. Fortunately the downtown of Sendai and Katahira campus were not so much damaged as it appears. The 3.11 Great Earthquake and Tsunami made my stay to be postponed from April 2011 to December 2011 and my stay was also shortened to one month due to the situation at my university. In addition, since I have some holidays to celebrate at new year of 2012, I enjoyed the spa around Sendai in winter season by the invitation of host professor. I really appreciate his hospitality.

During just one month visit, I have decided to focus the fundamental research on two topics through the discussion with my host, Prof. Yokoyama. The first is related to the development of the joining technology for thin BMG or amorphous ribbons or tapes using friction stirring method. The second one is to apply the in-situ SP test method to clarify the hydrogen embrittlement (HE) of bulk glassy alloys of Zr-Cu-Al having the various compositions from eutectic, hypo- and hyper-eutectic compositions depending on the Cu volume fraction. The in-situ SP test method was originally developed by our group to evaluate the sensitivity of hydrogen embrittlement of metallic materials for pipeline and storage tanks of H₂ gas.

During my stay, I searched the state-of-art of the joining technology for amorphous ribbon samples based on related references. There exist some needs to develop a robust joining technique for the application of amorphous ribbon to high speed motor rotors. I tried to device some new approaches to adopt modified tool profile based on the principle of friction stirring spot welding (FSSW) applicable to form a good lap joining of thin ribbons. Since the current shape of probe which is composed of the pin part and the shoulder part, it is not appropriate to use them to thin ribbons. One solution is to use a pinless or short pinned tool which is applicable to the lap-joining of thin amorphous ribbon or tapes. The tools were designed to different shoulder profile as shown in Fig. 1. Tool (a) is design as a flat surface and (b) ~ (e) are designed with a short 0.2 mm-long retracted pin. The pin part diameters are varying from 1.5, 2.5 and 4.0 mm while the tool (e) is designed with a unique feature as a hollow pin (0.4 mm outside diameter and 0.2 mm inside diameter). The applicability is compared with the case of the tool with a pin part: a cylindrical pin of 2.5 mm in diameter and 1.5 mm in depth. This tool with pin part is composed of concave shoulder with 3° angle of concavity. All the tools are made of sintered hard metal. Since the experiments using pinless tools are currently carrying out at ANU, and the results will be reported in other chances. Regarding on the application of in-situ SP test to Zr-Cu-Al alloys, 4 different kinds of BGA alloys were supplied as sample. The specimen was cut by in parallel with the cast direction having a dimension of 10×10×t0.5 mm. Each specimen was cleaned for 10

minutes using ultrasonic cleaner before setting to the lower die of SP test fixture.

In order to investigate the influence of HE on the

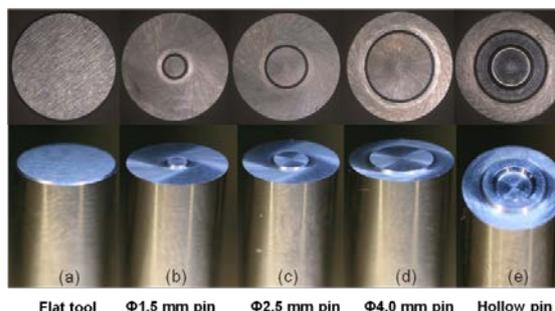


Fig.1 Pinless tool shapes for FSSW, (a) a flat featureless surface. (b) ~ (e) a 0.2-mm-long retracted pin with different diameters varying from 1.5 - 4.0 mm.

behaviors of BGA during SP test, the specimens were tested under 10 MPa H₂ gas condition and at atmospheric condition (in air). Fig. 2 shows load-displacement curves obtained at a ram rate of 1.0 mm/min by SP tests for samples with a eutectic composition of Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀. First, the result at the atmospheric condition showed that the load increased to 4.5 kN then dropped at the failure displacement of 2.0 mm showing some plastic instability region (corresponding to Stage IV) and brought an SP energy of ~ 4.7 J. However the load-displacement curves obtained for BGA did show almost linear relationship up to maximum load point without any distinct yielding in the midst of the curve. Considering the cases of crystalline metallic materials for hydrogen energy where the load-displacement curve was distinctly sectioned into 4 regions with deformation, the result is a characteristic behavior of BGA materials. When compared with the case at 10 MPa H₂ gas environments

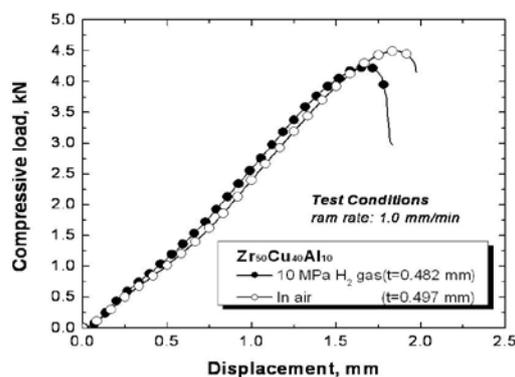


Fig. 2 Representative load-displacement curves in an eutectic Zr-Cu-Al BGA obtained by SP test both under 10 MPa H₂ gas and in air conditions.

with the case in air, the maximum load slightly decreased to ~4.2 kN and the failure displacement to 1.7 mm, which might be represented any sensitivity of HE to be occurred in the BGAs. Further investigation is needed.

Convection Control in Crystal Growth

Department of Engineering Mechanics, Chongqing University, P.R. China
Prof. Zhong Zeng



From 20th of December 2011 to 20th of February 2012, I worked as a visiting professor in Professor Yoshiyuki Kawazoe Laboratory at the Institute of Materials Research, Tohoku University. It was a

great pleasure for me to come back to the same laboratory where I got my Ph.D. degree more than 10 years ago.

During the two months visit, I have been focusing my research on the fluid dynamics in crystal growth, including convection control by the rotating magnetic field in float-zone crystal growth model and hydrodynamics in micro-pulling down crystal growth.

The float-zone, in which a body of molten materials is held by the surface tension, is a containerless technique to grow single crystal. The crystal quality is significantly affected by the heat and mass transfer of melt, which is mainly govern by melt convection, during crystal growth. The thermocapillary flow driven by the unbalanced surface tension along the free surface is the dominant convection in float-zone under microgravity. The thermocapillary flow of semiconductor melt is steady and axisymmetric for a small Marangoni number (Ma), however, it loses stability twice with increasing Ma, firstly changing from a two-dimensional axisymmetric steady flow to a three-dimensional steady flow, then to a three-dimensional oscillatory flow. The convection instabilities, which breaks the axisymmetry of convection and also results in unsteady convection, are detrimental to the crystal quality.

The semiconductor melt is electrically conducting liquid, which supports a possibility to apply the external magnetic field to control the melt convection. Because of the different mechanism for the convection

much less energy consumption comparing to the static magnetic field for the effective convection control. However, our research reveals that the RMF is a double-edged sword for convection control, it may improve convection for high-quality crystal growth, and also it may lead to an undesired oscillatory flow with an unsuitable magnetic strength.

The floating half-zone, a liquid bridge suspended between two discs with different temperatures, is a typical simplified model of float-zone, it is widely adopted to investigate the thermocapillary flow in float-zone, and therefore the floating half-zone model is adopted in my research. The effects of magnetic field strength of the RMF on the thermocapillary convection in floating half-zone model are investigated. The thermocapillary convection is a three-dimensional steady flow for $Ma=40$, $Pr=0.01$ and $As=1$ without magnetic field. Applying 1mT - 6mT RMF, the three-dimensional steady thermocapillary convection is failed to be well controlled by the RMF and contrarily becomes a periodic oscillatory flow, which may results in the striation in the grown crystal. It indicates that the insufficient RMF may make the convection worse for high-quality crystal growth. When the magnetic field strength is increased up to 7mT, the three-dimensional thermocapillary convection is effectively controlled and it becomes a two-dimensional axisymmetrical steady flow. It implies that a sufficient strength of the RMF should be chosen to overcome the oscillatory flow, and therefore to achieve a steady axisymmetrical convection for finally high-quality semiconductor crystal growth in float-zone.

The contour plots of the dimensionless azimuthal velocity on the free surface for $Ma=40$ under the various magnetic field strengths are illustrated in Fig.1. Without magnetic field, a steady 2-fold symmetric structure is demonstrated in Fig.1(a). Then, it becomes a rotating 2-fold symmetric structure under 1 mT and 3 mT RMF as in Fig.1(b) and (c). However, another rotating structure appears under 5 mT RMF in Fig.1(d), and then, in the 6 mT RMF, a rotating 2-fold symmetric structure appears again, but it is twisted obviously along the azimuthal direction. When the magnetic field strength is up to 7mT, it eventually evolves to an axisymmetric one as in Fig.1(f).

Besides the convection control in floating half-zone model, I have also studied the hydrodynamics in micro-pulling down crystal growth, which I cooperated with the Prof. Akira Yoshikawa to alleviate the serious dopant segregation in Ce:YAG crystal by using micro-pulling down crystal growth technique. Several possible solutions had been proposed to alleviate the Ce segregation, and the proposed solutions are planned to be verified experimentally in the Yoshikawa laboratory.

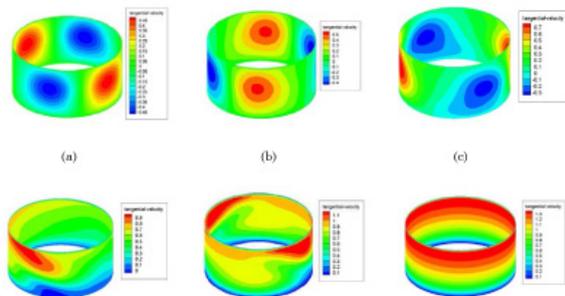


Fig.1 contour plot of the dimensionless azimuthal velocity on the free surface in the RMF of (a)0mT, (b)1mT, (c)3mT, (d)5mT, (e)6mT, (f)7mT, for $Ma=40$

control by the rotating magnetic field (RMF) and static magnetic field, the static magnetic field playing only a passive role to dump convection and the RMF inducing a desirable flow in azimuthal direction, the RMF takes

Dislocations in silicon: mobility in thin films and interaction with Grain Boundaries

Head of “Physics of Plasticity” research group Institut Jean Lamour, Nancy, France

Dr Alain Jacques



I stayed IMR, Tohoku University, from January 31st to March 16th, 2012 as a visiting professor to study on 1) creation of a controlled dislocation population in SOI (Silicon On Insulator) thin films and 2) measuring dislocation velocities in those films.

SOI wafer technology is a candidate for production of high performance microelectronic devices and has already been used to produce fast processors. Besides, controlling the dislocation population is a prerequisite to achieve one of our long term fundamental goals: study of the high temperature plasticity of thin (one micrometer and less) free-standing Si membranes.

In such materials, the unusual geometry is expected to have major consequences on the individual and collective behavior of dislocations: length effect on the dislocation velocity under controlled stress and temperature conditions (the velocity first increases linearly with the length then saturates), enhanced probability of cross slip at surfaces, shielding of the elastic interaction between dislocations by image forces.... The study of the mechanical properties of membranes is thus an interesting alternative to other investigation methods such as straining of micro-pillars.

The technique used at Institut Jean Lamour (IJL) to measure the dislocation velocities requires successive tensile tests followed by X-Ray Topography observations to reveal the dislocation positions. It requires large single crystalline specimens ($25 \times 13 \times 0.7 \text{ mm}^3$) and the thickness of the SOI silicon layer (from 85 nm to 3 μm) is too low for XRT observations. The Yonenaga lab at IMR uses loading of parallelepipedic $14 \times 2.6 \times 1 \text{ mm}^3$ scratched or indented specimens by high temperature three point bending (the stress varies with position on the specimen), i.e. is much less material consuming.

After a lengthy but necessary preparation of specimens with Si layer thicknesses of respectively 85 nm, 290 nm, and 3 μm , we tried to determine suitable conditions to create dislocations in our films. Knoop indents with a minimum (0.1 N) load and ~ 20 μm wide and 1300 nm deep were sufficient for the thinnest layer, but were less and less reliable with increasing layer thickness.

In most cases slip lines were also emitted from defects on the specimen sides, with comparable velocities. Their contrast may however be fuzzier (especially when the Si layer is thick), suggesting that these dislocations do not move within the film but within the substrate. They can be observed through the transparent SOI layer and oxide layer.

A possible explanation (Figure 1) is that moving dislocations must trail at the surface or rather at the layer/oxide interface a dislocation segment. The energy necessary to create this segment must be given by the work of the external force on the dislocation. However, if the indent is deep enough (or if the

layer is thin enough), a slip line will be initiated within the substrate. The force due to this slip line will help the advance of the layer dislocations.

In all cases dislocation displacement was not observed (at least by optical microscopy) under applied resolved shear stresses lower than ~ 10 MPa.

When observed, the length of the slip lines was of the same magnitude as that of slip lines on the opposite (substrate) face of the specimens: the usual parameters (stress exponent and activation energy) are expected to be very near those of dislocations in bulk silicon.

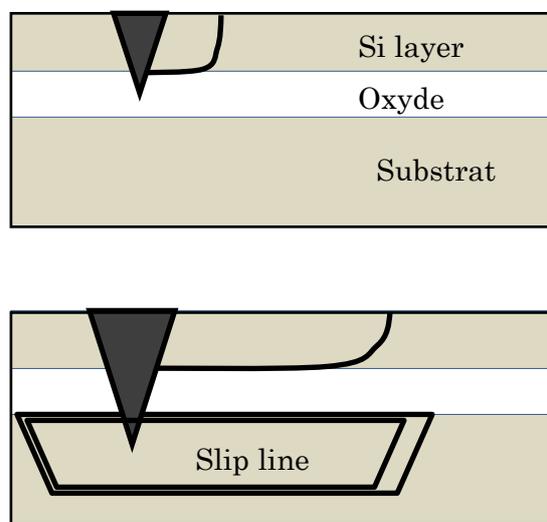


Figure 1: Dislocation motion in a layer emitted by a shallow or deep Knoop indent.

Further investigations at IJL are thus required, in order to determine the line orientation of the dislocations gliding within the SOI layers (plane view TEM after dissolution of the substrate and the oxide layer), the position in the substrate or the layer of the slip bands on the sides of the specimens (AFM before and after layer dissolution), and a possible emission of dislocations within the substrate by indents deep enough to cross the substrate). However, our main goal (to determine suitable conditions for dislocation injection within the layer) has been reached.

Dislocation interaction with GBs in Si.

Informal discussions with Pr. Kutsukake (Yonenaga lab) during my stay showed that there is a renewed interest in dislocation interaction with Grain Boundaries (GBs) in silicon. GBs, especially when decorated by dislocations, are indeed precipitation sites for impurities in polycrystalline silicon. As such defects promote recombination of electron-hole pairs, they reduce the efficiency of solar cells. (Single crystalline silicon free from dislocations is more efficient, but the energetic cost of Czochralski growth is higher than the expected benefit and

makes the production cost of single crystal solar cells uncompetitive.)

Recent results at Kinken suggest that the geometry and structure of high angle GBs (often $\Sigma = 3$ approximants) may be affected by absorption and/or emission of dislocations moving under the stresses due to a strong thermal gradient during solidification, i.e. at very high temperatures. Such interactions may lead to the creation of further twin boundaries parallel to the former one within the material.

The Yonenaga lab has worked for years on defects in semiconductors and masters the growth of pure and allied semiconductor crystals and their investigation by different techniques, while our research group had worked for years on dislocation interaction with GBs in Si and had stopped for lack of interesting and suitable specimens.

Experimental techniques such as Synchrotron Radiation X-Ray Topography (for imaging at the specimen scale) and High Resolution TEM have made major progress during the last ten years. It is now possible to record XRT images of a crystal **during** growth (see Figure 2), and it might be interesting to

adapt our experimental techniques to Kinken materials.



Figure 2: X-Ray Topographs recorded in situ at ESRF during solidification of an aluminum alloy and showing successive stages of the growth of a dendrite. (H. Nguyen Thi, B. Bilia, T. Schenk et al.)

Our intention is to test our experimental techniques on selected Kinken specimens and, if successful, to prepare common applications for beamtime on a synchrotron XRT beamline and longer term collaboration.

Last, I would like to express my gratitude to IMR and Pr. Yonenaga for the opportunity to stay in Sendai, and the whole lab staff for their help in paperwork and experiments, as well as many aspects of life in Sendai.

各展示室見学・視察一覧

- 2011 10/28 文部科学省研究振興局 学術機関課 他 1 名
 11/ 4 大連理工大学院長 他 1 名
 12/ 1 レノス第一大学 Tanguy ROUXEL 教授
 12/ 3 市民講座記念金研見学会 15 名
 12/ 5 ㈱ひがしん総合研究所取締役 酒井孝司様 / THK(株)常務取締役 白井武樹様
 12/ 6 リヨン第一大学 Georges BOULON 教授
 12/ 7 第 4 回先進材料に関するフランス研究機関-東北大学共同ワークショップ参加者 20 名
 GM R&D Global Strategy Group Director Christophe Mangin 氏他 2 名
 2012 2/29 文部科学省研究振興局基盤研究課ナノテクノロジー・材料開発推進室長 他 5 名
 3/22 山形県立鶴岡南高校理数科進学予定者研修 42 名
 5/ 9 2012 年度マテリアル・開発系「プレゼミ・フロンティア材料学入門」金研見学会 35 名

各種受賞・表彰

●銅及び銅合金技術研究会第 45 回論文賞

木村久道、井上明久、村松尚国

「1.8GPa の引張強度を有する Cu-4at%Zr 合金線材の強化機構」 : 2011 年 11 月 14 日

●2011 年度プラズマ応用科学会論文賞

小林 明、黒田敏雄、木村久道、井上明久

「ガストンネル型プラズマ溶射により作製した Ni 基金属ガラス膜の組織構造と機械的性質」 : 2012 年 3 月 10 日

●高温学会論文賞

寺島岳史、木村久道、井上明久

「Cu 薄膜溶着 Cu-Zr 系金属ガラスの開発とはんだぬれ性」 : 2012 年 03 月 31 日

金属ガラス総合研究センターニュース vol.13
2012年5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/>