

戦略的創造研究推進事業 S O R S T
発展研究事務所（化学・環境・生物分野）
研究課題「自己構造組織創成型過冷金属の応用展開」

研究終了報告書

研究期間 平成14年10月～平成19年9月

平成20年3月
東北大学 ユニバーシティプロフェッサー
井上 明久

1 研究実施の概要

研究のねらい

融点以下に過冷却された金属液体の結晶化変態に対する異常安定化のための合金成分の3経験則を満たした特定の金属元素よりなる多成分合金において自発的に生成する（自然界が与えた）自己創成構造組織を利用することにより、厚さや直径が数 mm 以上のバルク形状の金属ガラスをはじめとする様々なバルク非平衡相合金が得られることを我々は世界に先駆けて発見し、公表した。この新規現象の発見の結果として、長い歴史を持つ金属材料分野において、我々はこれまで存在していなかったガラス構造のバルク形状金属を作り出すことが可能となり、利用できるようになった。

本プロジェクト研究では、バルク金属ガラスが生成する新合金系の開発、熱的安定性や基礎物性の解明、有用な工業的特性の探索、新しい作製・成型加工プロセスの開発、応用展開を目指した研究を行った。また、バルク金属ガラス単相材の開発を目指した上記した研究目的の外に、ナノ結晶、ナノ準結晶およびデンドライト相が均一分散したバルク金属ガラスおよびナノ結晶化組織合金が生成する新合金組成の探査、生成機構、有用特性の探査、成型加工プロセスの開発および工業化展開の可能性についても研究を行った。また、JST - ERATO（井上過冷金属プロジェクト；平成9年10月～平成14年9月）で取得した特許（国内出願特許：37件、国際出願特許：8件）の実用化に向けての応用研究も行った。

研究体制は、ナノデバイス研究、軟磁性材料研究、水素吸蔵材料研究、評価基盤整備および応用展開分野研究の5グループより編成され、グループ独自に研究を行うと共に、グループ間での共同研究を行った。下記に、研究実施の主な概要を示す。

ナノデバイス研究グループ

図1は、東北大学金属材料研究所のロゴマークおよび溝をFIB加工した金属ガラス薄膜の表面（Ga⁺イオンを使用）である。金研ロゴマークの丸は65nmで見事に描かれている。右図は、8つの溝が3列に並ぶDVD（Digital Video Disc）などの基本パターンである。この溝の密度は1cm平方当りに2.4G個と見積もられる。現在、FIBのベストビーム・コンディションである最小12nm幅の溝がZr基金属ガラス薄膜上で得られている。これらの研究成果で、特許申請を行った〔特願2004-333765（出願日：2004/11/17）特許権者：JST、発明者：井上明久、P. Sharma、木村久道〕

図2は、針状の凹凸表面を持つZnO薄膜を金型にして、過冷却液体域でZr基金属ガラス薄膜

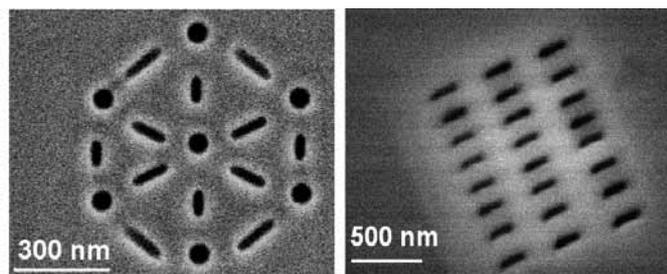


Fig. 1 Surface of metallic glass film engraved with the logo mark of Institute for Research Materials, Tohoku University and grooves by FIB.

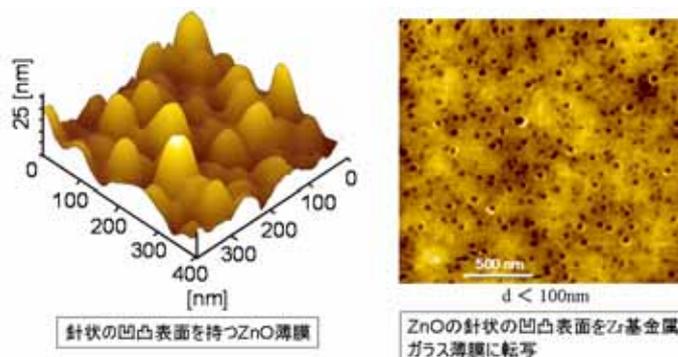


Fig. 2 Atomic force microscope (AFM) images showing (a) needle like grain morphology of ZnO film used as a mold to transcribe the large area nano-holes in (b) Zr-based glassy film at super-cooled liquid temperature.

に転写された表面の AFM (Atomic Force microscope) 像である。ZnO 薄膜の凸の部分は、金属ガラス薄膜上では黒く転写されている。つまり、金属ガラスの過冷却液体域を利用すれば、力に弱い針状の凹凸表面を持つ ZnO 薄膜でさえ、転写できることを示している。今後、金属ガラス薄膜を用いたマイクロマシンおよびそれを用いたセンサーの実用化が期待される。これらの研究成果で、特許申請を行った [特願 2006-348598 (出願日：2006/12/25)、特許権者：JST、発明者：井上明久、P. Sharma、木村久道、早乙女康典]

軟磁性材料研究グループ

従来のアモルファス軟磁性材料との比較検討により、超軟磁性、超高強度、高耐食性を同時に具備した新しい高機能バルク軟磁性材料が得られるか否かを調べた。

その結果、超軟磁性、超高強度、高耐食性を同時に具備した新しい (Fe, Co)-B-Si-Nb 軟磁性バルク金属ガラスを見出した。これらの結果は、これまで不可能と思われていた従来の Fe-B-Si、Co-B-Si 系のアモルファス型合金で、バルク金属ガラス化に成功したことを示している。これらの研究成果で、特許申請を行った (特開 2005-256038、特許権者：JST、発明者：井上明久、沈宝龍)。また、これまでの研究で、不可欠と思われた高価な元素 Ga を添加しなくても、最適な合金設計により、高ガラス形成能、高飽和磁化、低保磁力の優れた軟磁気特性を併せ持つ新規な Fe-Mo-P-C-B-Si 系バルク金属ガラスを見出した。これらの研究成果で、特許申請を行った [特願 2006-198792 (出願日：2006/07/20)、特許権者：JST、発明者：井上明久、沈宝龍]。さらに、5000MPa 以上の超高強度と優れた加工性を持つ Co-Fe-Ta-B 軟磁性バルク金属ガラスを見出した。これらの研究成果で、特許申請を行った (特許第 3713265 号、特許権者：JST、発明者：井上明久、沈宝龍)。

水素吸蔵材料研究グループ

金属ガラス・アモルファス合金を用いた水素関連機能材料の創製として、材料と水素の相互作用とそれに伴う物性値の変化に着目して研究を行った。

当初、金属ガラスをスタート材とするナノ粒子分散試料の水素吸蔵特性の研究を行い、Zr-Pd-M (M: 遷移金属) 非晶質合金を酸素雰囲気中で熱処理することにより複合酸化物分散型水素吸蔵材料の開発をすることが出来た。これらの研究成果で、特許申請を行った (特許第 3872465 号、特許権者：JST、発明者：井上明久、山浦真一、木村久道)。その後、その新展開として金属ガラスの焼鈍ナノ結晶化による水素吸蔵放出速度の改善に着目したナノ結晶材料の水素センサーへの研究展開を図った。その結果、本研究で作製した ZrPdNiO 試料が大きな水素吸蔵量を示すこと、及び本研究で作製したナノ結晶スパッタ薄膜が水中溶存水素に対して高い感受性を有していることを明らかにした。これらの研究成果で、特許申請を行った (特開 2006-242644、特許権者：JST、発明者：井上明久、山浦真一、木村久道)。

応用展開分野研究グループ

新しい材料が発見され、これを実用化しようとした場合、作製技術および成形加工プロセスが重要となってくる。図 3 は、ダイカスト法で作製した $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金 (以下、下付数字は at% であることを示す) の粗成形加工品 (一次加工品) およびその X 線回折図形である。一度のプロセスで作製した 2 枚の $60 \times 45 \times 0.5$ mm、4 枚の $60 \times 45 \times 0.5$ mm、一枚の $103 \times 75 \times 0.5$ mm、および一枚の $160 \times 60 \times 0.5$ mm の $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金板の X 線回折図形が、図に示す如くガラス相になっていることから、今回ダイカスト法で、数枚の金属ガラス板や大形状 $160 \times 60 \times 0.5$ mm の金属ガラス板が作製できることが明らかになった。この事実は、今後の応用展開の範囲が広がったことを意味している。図 4 は、ダイカスト法で作製した金属ガラス板の一次加工品

を、過冷却液体域の持つ粘性流動を利用して、高温成形加工装置を用いて作製した

携帯電話のケーシング（二次加工品）の外観写真である。

下図に示すように、過冷却液体域を利用して加工することにより、結晶合金では得られない綺麗な皺模様を金属ガラスの表面に付与することが出来た。また、陽極酸化法により、金属ガラスの表面を綺麗に着色することが出来た。

図は金色に着色したものであり、製品として有利な点の一つとしてとらえることが出来る。

評価基盤整備グループ

JST - ERATO (井上過冷金属プロジェクト)の平成9年10

月～平成14年9月)における研究成果は、国内出願特許が37件、国際出願特許が8件であった。本JST-SORSTでは、これらの特許の実用化に向けての研究、JST-ERATOで得られた基礎研究の成果に基づいた応用展開を行い、下記の研究成果が得られた。

Fe基アモルファス合金は、Crなどの元素を添加すると腐食に対する抵抗が著しく改善されること、数種の元素を添加すると過冷却液体域を示す高耐食Fe基金属ガラスになること [特許第3805601号(登録日:2006/05/19) 特許権者:JST、発明者:井上明久、張 涛] が知られている。液体急冷した $Fe_{75-x-y}Cr_xMo_yC_{15}B_{10}$ 合金は広い組成範囲で金属ガラスになり、最大の ΔT_x が $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}C_{15}B_{10}$ 金属ガラスで得られ、86Kであった。この金属ガラスは、1N HCl溶液に対して良好な耐食性を示した。図5は、 $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}C_{15}B_{10}$ 金属ガラス粉末を溶射材として、高速フレーム溶射法(HVOF)で作製した厚さ約200 μm の金属ガラス溶射皮膜を1N塩酸水溶液中に20分間浸漬後の電位から走査速度50mv/minで測定したアノード分極曲線である。比較材には、SUS304ステンレス鋼(SUS304)を用いた。金

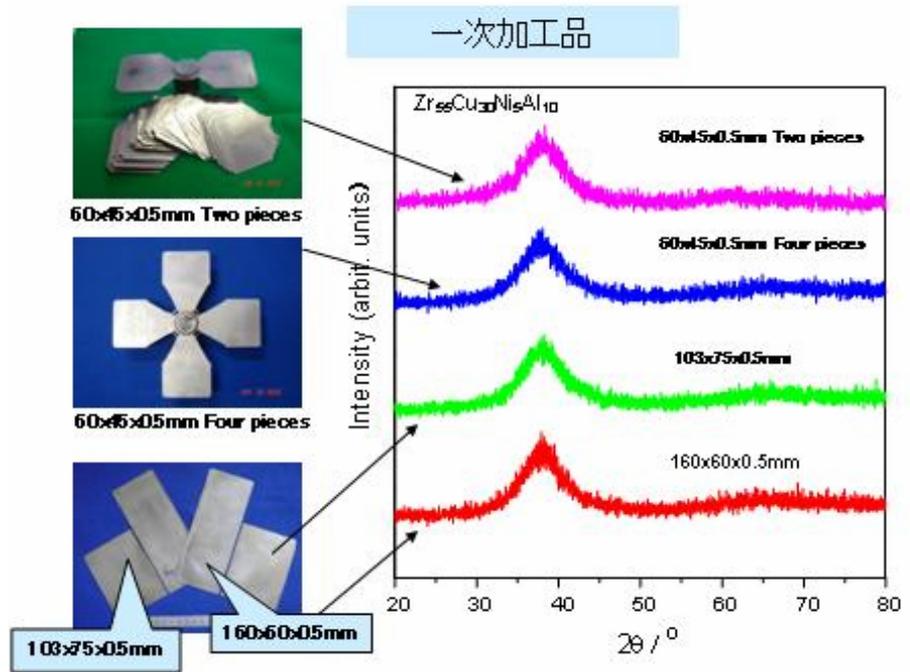


Fig. 3 Rough forming materials (the first product) of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ alloy produced by die cast method and their X-ray diffraction patterns.



Fig. 4 Appearance photograph of a cellular phone casing.

属ガラス溶射皮膜の腐食電位は SUS304 よりも約 0.55mV 高い。SUS304 は活性体を示し、再不働体化してもその電位域は非常に狭く、その後急速なアノード電流の増加が見られるのに対して、金属ガラスは自己不働態化しており、Cr の過不働態溶解電位に達するまでは安定な不働態を示す。実際の腐食速度も不働体電流密度から予想される値とほぼ同じであり、金属ガラスの耐食性は非常に良いと言える。

現在、トピー工業（株）で HVOF を用いて作製し

た Fe 基金属ガラス皮膜製鉛フリーはんだ用溶解槽は、鉛フリーはんだ Sn-3mass%Ag-0.5mass%Cu 合金に対して、使用開始から約3年経過しているが、皮膜の浸食・損傷が全く見られず、実用化の見通しが付いた。

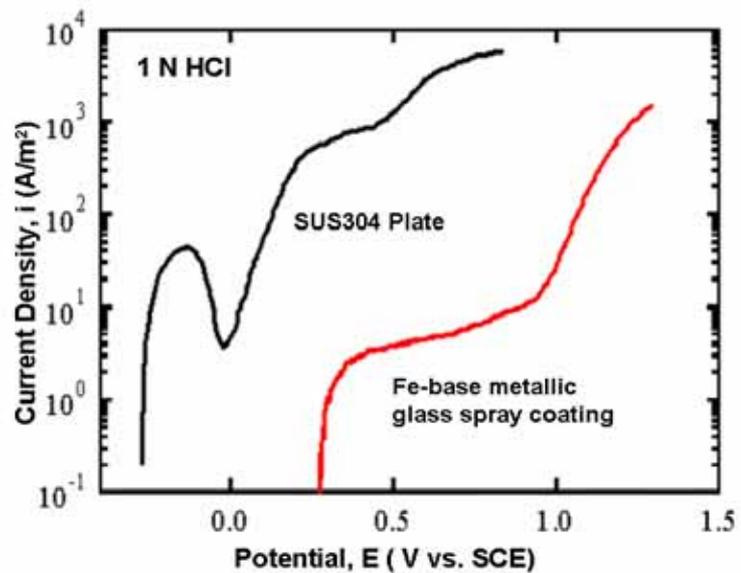


Fig. 5 Anodic polarization curves of Fe-base metallic glass spray coating and SUS304 stainless steel plate in 1 N HCl aqueous solution at 298K.

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

ナノデバイス研究グループ

本プロジェクトの課題ではナノテクノロジー用デバイスは数10ナノメートル以下の微細3次元形状を有するため、従来のシリコンプロセスでは実現不可能な分野であるが、これらのナノデバイスの量産法の一つとして形状転写性が注目される。すなわち、ナノ形状金型を創製して、その形状を金属ガラスに転写（鋳造、鍛造、コイニング、射出成形、押し出し加工など）する方法である。これを実現する最も有望な材料が金属ガラスであることをこれまで実証してきた。この過冷金属のナノデバイス創製技術の確立には、高ガラス形成能、きわめて大きな大過冷却液体温度域、高強度、高靱性および優れた耐食性を有する金属ガラス合金の開発が必要である。

本研究グループでは、他の研究グループと連携しながらナノテクノロジー用デバイスに使用できる高強度、高靱性および優れた耐食性を有する金属ガラスの開発を行うと共に、薄膜作製技術の確立を図った。

軟磁性材料研究グループ

金属ガラスの形状自由度が軟磁性結晶金属材料と同等であれば、種々の分野に応用できる可能性がある。

本研究では、(1)Fe-Si-B-(Nb, Ta)およびCo-Fe-Si-B-(Nb, Ta)合金系を基礎とし、成分ルール(井上3原則)に基づいて、(Fe, Co, Ni)-Si-B-(Nb, Ta)-単純金属、(Fe, Co, Ni)-Si-B-(Nb, Ta)-遷移金属、

(Fe, Co, Ni)-Si-B-(Nb,Ta)-単純金属-遷移金属系において大きなガラス形成能と広い冷却液体を示す合金系の探査を行った。(2)得られた Fe, Co 基合金の磁氣的性質、機械的性質、耐食性、粘性流動化加工性などの組成依存性などを調べ、その発現機構を探求した。また、従来の磁性材料との比較検討により、磁性材料、高強度材料、耐食性材料などの高機能材料としての可能性を評価した。

水素吸蔵材料研究グループ

本研究では、金属ガラス・アモルファス合金を用いた水素関連機能材料の創製として、材料と水素の相互作用とそれに伴う物性値の変化に着目した。

研究当初はナノ粒子分散水素吸蔵材料および触媒材料の開発を目指して研究を行った。その後の新しい展開として金属ガラス焼鈍ナノ結晶化による水素吸蔵放出速度の改善に着目、ナノ結晶材料にターゲットを移し、水素センサーへの研究展開を図った。その結果、現在注目されつつある水中溶存水素の濃度測定を目的としたナノ結晶薄膜の溶存水素センシングの研究を行い、その結果、水素濃度によって薄膜の電気抵抗値が変化し、水素濃度の定量評価が可能であることを明らかにすることが出来たので、実用化研究を推進した。

応用展開分野研究グループ

現在、携帯電話や超小型記憶装置などの高機能 IT 製品が急速に進化し、液晶や内蔵部品、さらにはデータを外的損傷などから守るニーズが高まっている。金属ガラスを用いたナノ精密制御した成形加工技術が確立されれば、金属ガラスの機能性に優れた性質を利用し、IT 分野のみならず自動車、精密機械、先端医療分野への実用化が具現化される。また、金属ガラスは結晶材料とは違い、規則性を持たず原子がランダムに配列した構造であり、適度に加熱し、原子レベルの粘性流動を利用して温度・加工応力・加工速度の組み合わせでナノ精密制御することによって、サブミクロン単位の超微細成形加工が出来ると共に、従来の例にない高品位の表面転写模様を付与することが可能である。

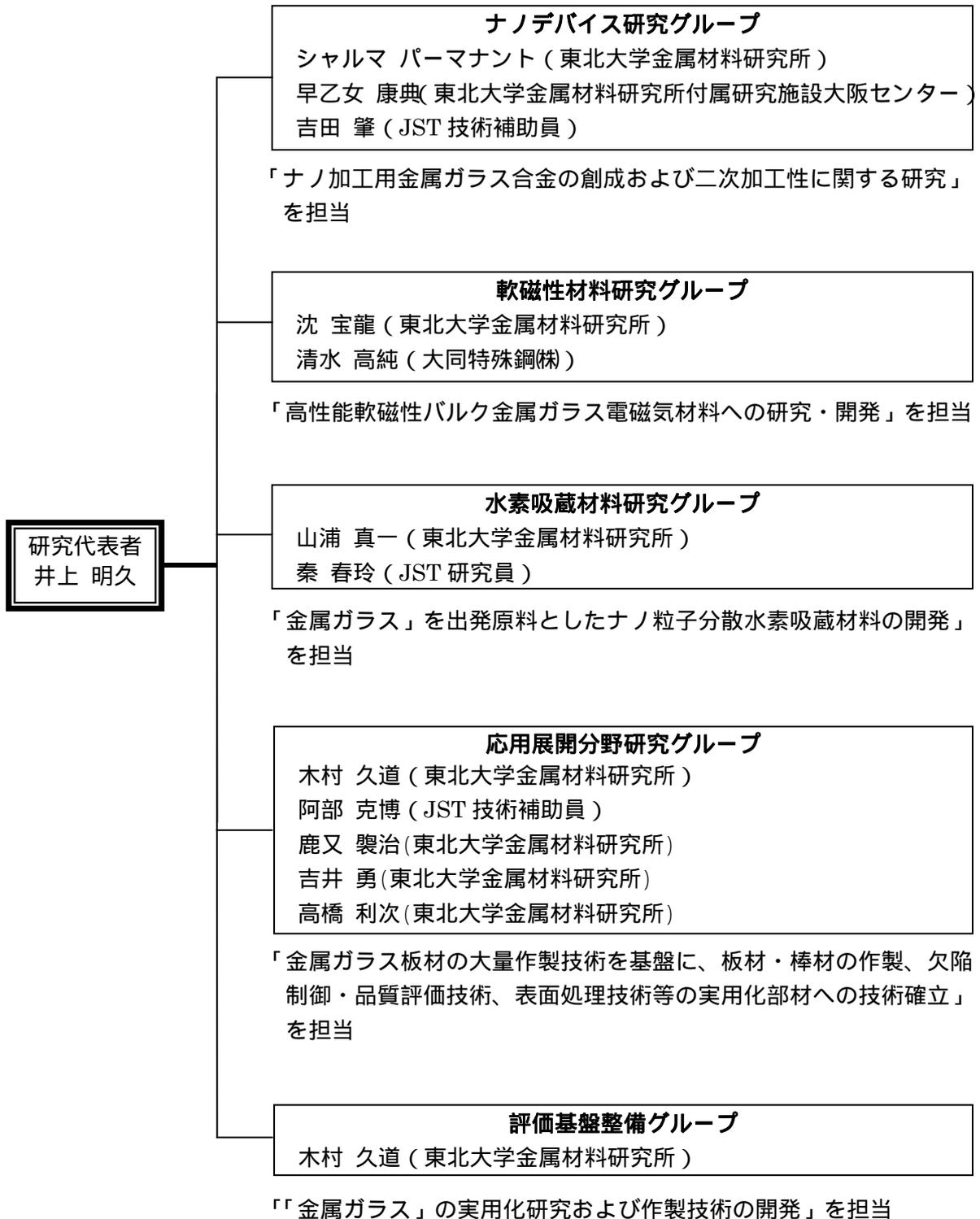
本研究グループでは、単ロール型液体急冷法やダイカスト法で金属ガラス板の粗成形加工（一次加工）を行い、さらに温間プレス装置により金属ガラスの特徴である過冷却液体域を利用したナノ精密制御加工成形（二次加工）の開発、および得られた加工成形体への表面処理技術の開発を行った。

評価基盤整備グループ

JST - ERATO（井上過冷金属プロジェクト）の平成9年10月～平成14年9月）における特許申請は、国内出願特許が37件、国際出願特許が8件であった。

本研究グループでは、JST-SORSTで取得した特許の実用化に向けての研究、また JST-ERATOで得られた基礎研究の成果に基づいての応用展開研究、さらに本JST-SORSTで得られた研究成果の実用化研究および応用展開研究を行った。

(2)実施体制



3 研究実施内容及び成果

3.1 ナノデバイス材料研究グループ

ナノ加工用金属ガラス合金の創成および二次加工性に関する研究
東北大学 金属材料研究所 シャルマ パーマナント

1. Introduction

Progress in the field of nanotechnology demands the capability to fabricate stable nanostructures in variety of functional materials with accuracy in the nanometer scale and sometime in atomic scale. Mostly the materials used for the nanotechnology fabrication are crystalline or polycrystalline. Upon miniaturization, the size of the microstructures is generally no longer negligible with respect to the component size as used in many micron and submicron applications. Classical law of mechanics hold that mechanical properties are independent of sample size, however, results of experiments and molecular dynamic simulations indicate that the crystals exhibit strong size effects at the submicron scales [1, 2]. The occurrence of this problem is directly related to the ratio of grain size to the sample dimensions. As the sample dimensions decreases to the same order of magnitude as the grain size, the mechanical, chemical and functional properties of the individual grains will dominate the properties of the material. The strong anisotropies of the grains, combined with the variation in orientation of the individual grains, will lead to strong variation in micro/nano-forming properties of the material. Moreover reduction in sample dimensions greatly influence the free surface energy. In the presence of free surface, a grain is less constraint, and able to deform at a substantially lower stress than the bulk.

In addition to mechanical and chemical behavior, functional properties such as magnetism are also important for the fabrication high-density memories, magnetic sensors, magneto-electronic and magneto-optic devices. Controlled growth and tailorable magnetic properties are required for the realization of these magnetic devices. Magnetic anisotropy and the Curie temperature (T_c) of a film are the key parameters, because former governs the magnetization or spin direction, and the later tells about the existence of spin ordering up to a particular temperature (T_c). Therefore, the ability to control magnetic anisotropy and T_c of a magnetic material is very much desirable from the application point of view. In general, the crystal structure of a material dictates about its magnetic properties. As crystal structure is unique for a particular material, tailoring of magnetic properties is very difficult because they are dependent on the atomic positions, which are fixed by the crystal lattice. It is noticed that the small variations in atomic positions can result in a drastic change in magnetic properties or more precisely the magnetic anisotropy. The ideal situation for tailoring the magnetic properties of a material is to have an access to change its inter-atomic distances. However, it is difficult in case of crystalline materials, but it is possible for amorphous/glassy materials because there atoms are not bound to a particular lattice [3]. Moreover, the amorphous/glassy materials are isotropic and free from the granular structure, which can also allow fabrication of very fine nano-structures. Therefore, here we will summarize our work on deposition of metallic glassy/amorphous thin films, and tailoring of their magnetic and

mechanical properties.

2. Experimental procedure

Glassy/amorphous thin films of non-magnetic (Zr and La- based) and magnetic (Fe- and Co-based) alloys were deposited by magnetron sputtering and co-sputtering techniques on variety of substrates such as glass, silicon and polymers. In the case of magnetron sputtering, single alloyed target of required composition made by arc-melting technique was used, where as for co-sputtering pure metal or/and alloy targets (maximum three) were sputtered simultaneously at different powers to obtain the glassy/amorphous thin films of required alloy composition. The sputtering chamber was evacuated to a base pressure of $\sim 5 \times 10^{-6}$ Pa. Argon was used as a sputtering gas. Films were deposited at different substrate temperatures (T_s) ranging from room temperature (RT) to ~ 400 . The crystallographic information of the films was obtained by using an x-ray diffractometer (XRD), and transmission electron microscope (TEM). Electron probe micro-analysis (EPMA) was used for the compositional analysis. The values of glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_x), and super-cooled liquid region ($T_x - T_g$) were obtained by a differential scanning calorimetry (DSC). Mechanical properties were measured by a nano-indenter. The surface morphology and the magnetic domain structure were imaged with an atomic force microscope (AFM). Vibrating sample magnetometer and quantum design SQUID magnetometers were used to study the magnetic properties of the film in the temperature range from 5 to 330 K.

3. Results and discussion

Zr-Al-Cu-Ni [4, 5], Co-Fe-Ta-B [6, 7, 8], Co-Fe-Ta-B-Zr [8], Fe-Zr [9], Fe-Zr-Nb [10], La-Al-Ni-Co-Cu [10], Fe-Pt-B-Zr [10], Co-Zr [10], and Co-Zr-Nb [10] glassy/amorphous thin films were deposited. A significant difference in the composition of the films and the sputtering target was observed in the case of films deposited from the multi-element targets (such as Zr-Al-Cu-Ni and Co-Fe-Ta-B). A broad peak, characteristic to the glassy/amorphous state was observed in the XRD measurements [Fig. 6(a)] for the entire

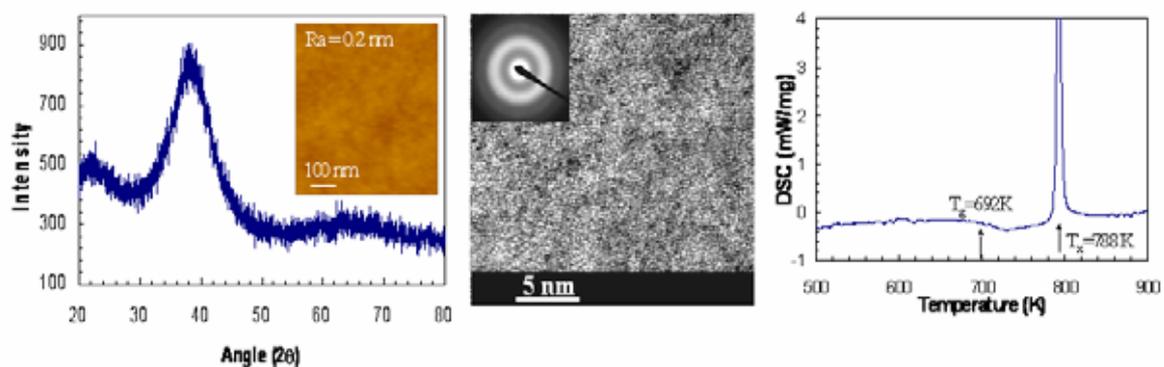


Fig. 6 Typical structural characterization of a glassy alloy (a) X-ray diffraction curve showing a broad peak and inset is the AFM topographic image showing very smooth surface free from granular structure (b) HRTEM image and the SAED pattern proving the completely random arrangement of atoms, and (c) DSC curve showing the well-defined T_g , T_x , and a large $T_x - T_g$ region for Zr-Al-Cu-Ni thin films.

above mentioned alloys. In some cases high resolution TEM images along with a selected area electron diffraction (SEAD) patterns were recorded in order to examine the structure at atomic scale. Completely random arrangement of atoms and a diffused diffraction ring were observed [Fig. 6(b)]. Similar to bulk glassy alloys, thin films also exhibit a distinct glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_x) and super-cooled liquid region ($T_x - T_g$) [Fig. 6(c)]. The topographic studies performed with an AFM revealed that the glassy/amorphous films are very smooth with the absence of granular growth structure [Fig. 6(a) inset]. As an example, the typical structural characterization results that prove completely glassy nature of the films are shown in Figure 6 for the Zr-Al-Cu-Ni thin films.

The glassy thin films are among one of the mechanically hardest metallic materials [11], and also possess very good chemical properties. As an example we measured the hardness of Zr-Al-Cu-Ni, Co-Fe-Ta-B, Co-Fe-Ta-B-Zr, and Fe-Zr glassy/amorphous thin films. Hardness was found to depend on the type of alloy and its composition. For $\text{Co}_{43.2}\text{Fe}_{19.4}\text{Ta}_{4.4}\text{B}_{33}$ glassy alloy hardness is ~ 14.4 GPa, which is found to increase slightly with a small addition of Zr up to ~ 10 atomic %, further increase in Zr concentration resulted in a significant decrease in hardness [Fig. 7(a)]. However in case of Fe rich $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ thin films hardness is ~ 7.4 GPa, which increases rapidly to 10.56 GPa as the Zr concentration is increased to ~ 23 atomic%, and after that slight decrease in hardness was observed [Fig. 7(b)]. The glassy/amorphous films also seem to have some plasticity, which is evident from the piling up of material observed after the indentation [Fig. 7(d)].

Tailorable structural (glassy, glassy + nano-crystalline and nanocrystalline after heat treatment), mechanical and chemical properties of glassy/amorphous thin films are also combined with the tailorable functional properties. For example, the magnetic properties such as Curie temperature and magnetic anisotropy which are very important for the fabrication of devices can be controlled. For example, the T_c of mechanically hardest Co-Fe-Ta-B metallic glassy alloy can be varied from $\sim 450\text{K}$ to less than a 5K after proper dilution with Zr [Fig. 7(a)]. In the same glassy alloy composition the direction magnetization that is in-plane or perpendicular can be obtained by proper heat treatment or by varying the film deposition conditions [Fig. 7(c)]. The changes in the magnetization

direction as a function of temperature, film thickness or the composition is known as spin-reorientation transition (SRT). The SRT is mostly observed in ultra-thin ferromagnetic multilayers consisting of few monolayers (ML) [12-17]. However in the case of Co-Fe-Ta-B glassy thin films, a tailorable spin reorientation transition (SRT) from in-plane single domain like state to out-of-plane multidomain state with increasing film thickness and temperature is obtained up to $\sim 2.5 \mu\text{m}$ thickness [6, 7]. The Co-Fe-Ta-B thin films ($\sim 0.04 \mu\text{m}$) at room temperature (RT) are magnetically soft with an easy axis of magnetization in the film plane. The magnetic domain state for the thin film is like a single domain. The thicker films have out-of-plane magnetization with a stripe domain structure at RT. At low temperatures the films are in a single domain state, while after certain temperature termed as T_{SRT} it breaks up into the multi-domain state. The value of T_{SRT} in the as-deposited films strongly depends on the film thickness and the applied

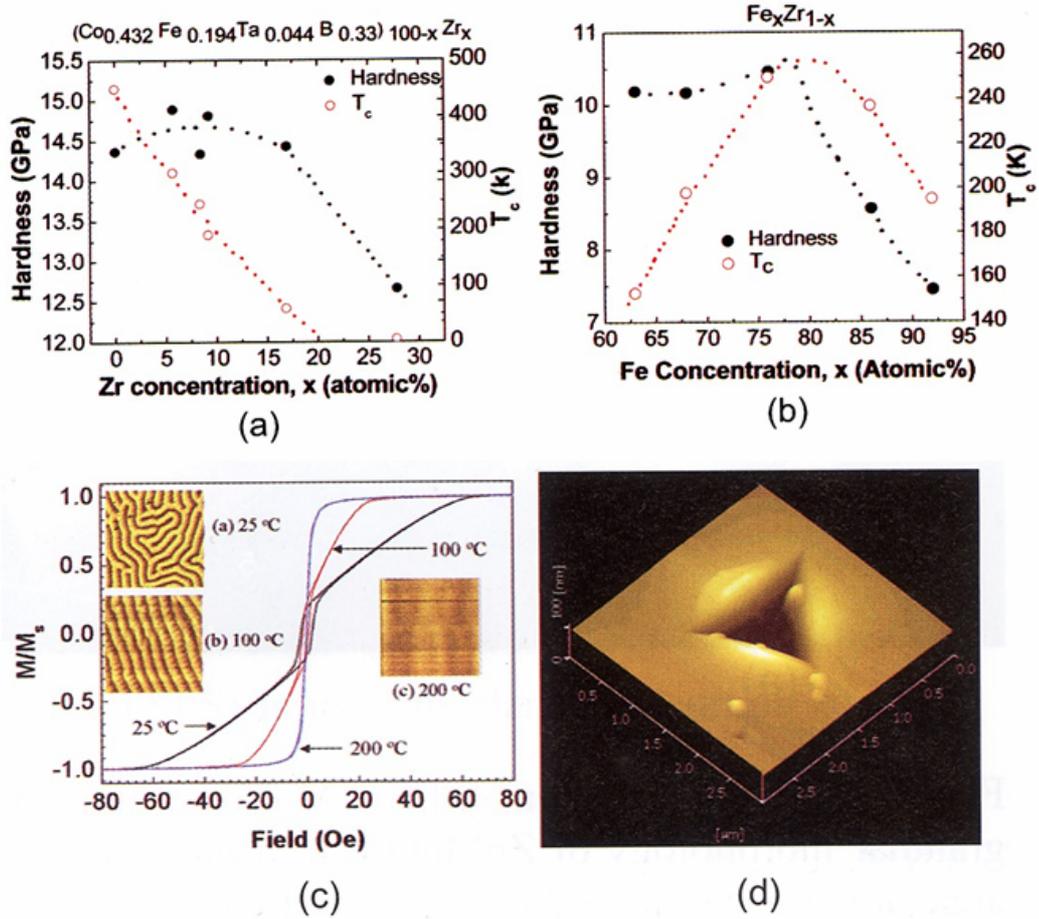


Fig. 7 (a) Variation in hardness and T_c with Zr dilution in Co-Fe-Ta-B glassy thin films, (b) Effect of varying composition on the hardness and T_c of Fe_xZr_{1-x} amorphous thin films, (c) in-plane hysteresis loops at room temperature (RT) for the Co-Fe-Ta-B films of thickness $\sim 2.5 \mu\text{m}$ deposited at $T_s \sim \text{RT}$, 100 and 200 . Inset shows the corresponding MFM images at RT, and (d) AFM image of an indent made on Fe-Zr thin film showing piling up of film material.

in-plane magnetic field during the measurements. The value of T_{SRT} shifts towards the lower temperature with increasing film thickness, and towards high temperatures with increasing in-plane magnetic field. The value of T_{SRT} for a particular film thickness can be tailored by heat treatment, which causes an irreversible change in T_{SRT} . After heat treatment T_{SRT} shifts towards the higher temperature. The SRT observed in the present case is not governed by the temperature dependent magnetocrystalline or interface anisotropy, which are supposed to be the main cause for SRT in ultra-thin films. Based on our experimental results on the thick Co-Fe-Ta-B glassy films, and the reported data on ultra-thin films, it is concluded that the atomic randomness and the stresses are the main cause for the occurrence of SRT.

As we have pointed out that the interatomic distance can be changed in case of glassy/amorphous films, such a situation can be easily observed in case of $Fe_xZr_{(100-x)}$; $x = 63$ to 93 atomic % amorphous films. The T_c is below room temperature for all the films, and a maximum occurs at the Fe concentration between 76 ~86 at.%. [Fig. 7(b)]. This decrease in T_c with increasing Fe concentration is attributed to the presence of

anti-ferromagnetically coupled Fe atoms in the film, which is caused by the decrease in Fe-Fe inter-atomic distance in the Fe-rich Fe-Zr amorphous thin films. Amorphous Fe-Zr thin films with Fe content up to 86 at.% exhibit hysteresis loop shape similar to Co-Fe-Ta-B glassy thin films, indicating the presence of perpendicular magnetic anisotropy. The detailed magnetic characterization of Fe-Zr thin films revealed absence of SRT phenomenon.

The controllable properties of the glassy/amorphous thin films are very useful for the practical applications. For example very good mechanical, chemical and surface properties of these thin films, places them in the category of futuristic material for the fabrication of robust MEMS/NEMS components. To test the nano-scale patterning ability of glassy thin films, we used a focused ion beam (FIB) technique with a Ga ion source (Hitachi, FB-2100) because it allows mask-less, rapid, and one step fabrication in nanometer scale range on an electrically conducting surface [18, 19]. We studied the effect of working conditions on the nano-workability of glassy as well as crystalline thin films (semiconducting ZnO, Pt, and Cr). The resolution and the ability of nano-patterning were found to depend on the material characteristics, irradiation beam condition, and dimensions of the fabricated patterns. A large variety of test structures having line-width from micrometer to nanometer, and depth below 150 nm (measured by AFM) were fabricated. Smooth etching of the film surface can be noticed for the metallic glass in contrast to crystalline thin films, which showed an uneven etching due to the presence of grain and grain boundaries (**figure 8**). The absence of granular structure in case of glassy alloy thin films allows fabrication of even complex patterns in nanometer scale range. We observed that the sharpness and the capability to fabricate small structures depend on grain size. Small grain sized film showed a better patterning ability as compared to the film having relatively larger grain size. However, the best patterns (smallest and finest) that we could fabricate were on the glassy thin films. In the most stable beam conditions (FIB) a line width of 12 nm was also obtained and further reduction was limited by the instrument.

The nanometer-scale patterning capability of glassy/amorphous thin films seems to be very interesting for the fabrication of robust and stable nano-molds for nano-imprint-lithography (NIL), fabrication of patterned storage media, and MEMS/NEMS components. More interestingly, the polymer like formability of glassy

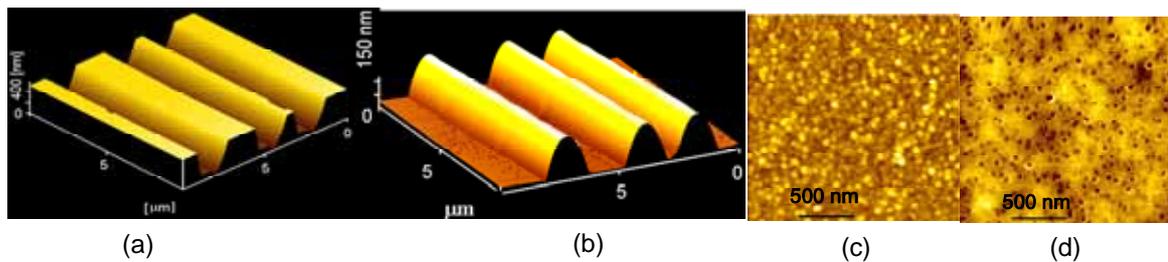


Fig. 8 SEM images of patterns fabricated on thin films of (a) crystalline Pt, (b) glassy Zr-Al-Cu-Ni, (c) crystalline magnetic FePtB (magnification x 30K) and (d) magnetic amorphous FePtBZr (magnification x 30K).

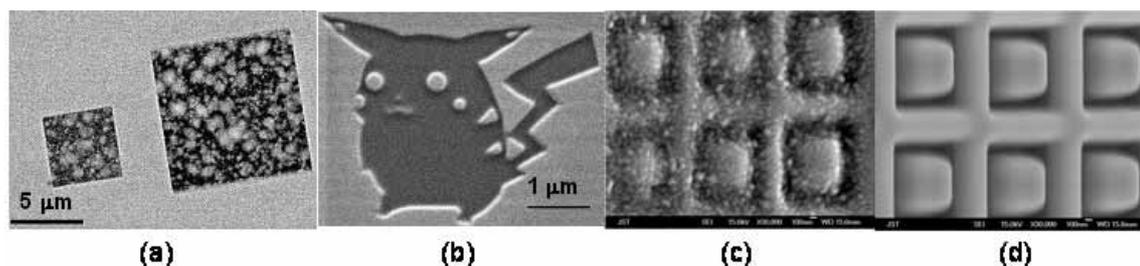


Fig. 9 AFM images of (a) Silicon V-groove die, (b) imprint on Zr-Al-Cu-Ni glassy thin film, (c) needle like granular morphology of ZnMnO film used as a die to punch holes in glassy thin film, and (d) large area nano imprinting of holes on Zr-Al-Cu-Ni glassy thin film by ZnMnO die.

metals in their super-cooled liquid (T_x) region can also be used for the fabrication of low cost mass produced three-dimensional (3D) micro/nano-structures using the nano-imprint lithographic process. In the present study, this capability is demonstrated by using the Zr-Al-Cu-Ni glassy thin films deposited on Si substrate. In this process, the glassy alloy thin film was heated in vacuum to a temperature in the T_x region, and then a die was compressively loaded with a pressure ranging from 10 to 20 MPa. **Figure 9 (a) & (b)** shows the AFM images of the imprinted pattern of the silicon V-groove die (figure 9(a)) on the glassy alloy thin film (Fig. 9(b)). AFM analysis reveals the excellent reproduction of die features on the glassy alloy thin film, and proves the superb micro-forming ability of the thin films.

In order to demonstrate the nano-forming ability of these films, we used a ZnMnO (Mn ~1.5 at%) granular thin film die, which possesses a needle-like granular structure perpendicular to the substrate. **Figure 9 (c) & (d)** show the AFM images of the ZnMnO die and the imprinted pattern on the glassy thin film. Large area imprinting of nanoholes can be noticed from figure 9 (d). The above experiment clearly demonstrates the very good patterning ability on glassy thin films, using NIL process. Although, the T_g of glassy films is quite high as compared to polymers (T_g for polymers range from 100 to 200 °C) used in the NIL process, but the processing temperature up to 500 °C is quite common in the semiconductor industry. It may be useful to point out that in case of glassy thin films, metallic nanostructures with very good quality/durability can be obtained in single step processing, which is not possible with the use of conventional polymer type NIL that requires multiple step processing.”

4. Conclusions

Our experimental results clearly demonstrated that the glassy/amorphous thin films have tailorable structural, mechanical, and magnetic properties. The ability to manipulate the average atomic distance in glassy/amorphous films results in new phenomenon's like SRT, non-collinear magnetism etc. Unlike bulk metallic glass, thin films do not have size limitation and can be integrated with variety of other functional materials, which make them very useful from the application point of view. Very good surface properties combined with good mechanical properties, chemical properties and polymer like formability allow fabrication of low cost mass produced 2D/3D

nano-structures even below 50 nm. These nano-structures can be further utilized for the fabrication of MEMS/NEMS components, magnetic and non-magnetic memory devices, sensors and actuators.

References

- [1] G. P. Zhang, C. A. Volkert, R. Schwaiger, P. Wellner, E. Arzt, and O. Kraft, *Acta Materialia* **54**, 3127 (2006).
- [2] H. D. Espinosa, B. C. Prorok and B. Peng, *J. Mechanics and Physics of Solids* **52**, 667 (2004).
- [3] A. Inoue, *Acta Materialia* **48**, 279 (2000).
- [4] P. Sharma, W. Zhang, K. Amiya, H. Kimura, and A. Inoue, *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**(3), 416 (2005).
- [5] P. Sharma, N. Kaushik, H. Kimura, Y. Saotome and A. Inoue, *Nanotechnology* **18**, 035302 (2007).
- [6] P. Sharma, H. Kimura, A. Inoue, E. Arenholz and J.-H. Guo, *Physical Review B* **73**, 052401 (2006).
- [7] P. Sharma, H. Kimura and A. Inoue, *Journal of Applied Physics* **100**, 083902 (2006).
- [8] P. Sharma, H. Kimura and A. Inoue, *Journal of Applied Physics* **101**, 09N502 (2007).
- [9] P. Sharma, H. Kimura and A. Inoue, Unpublished (Presented in Magnetism and Magnetic Materials conference, Nov. 2007, Florida, USA).
- [10] P. Sharma, H. Kimura and A. Inoue, Unpublished
- [11] A. Inoue, B. Shen, H. Kato and A. R. Yavari, *Nature Materials* **2**, 661(2003).
- [12] D. Sander et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 247203 (2004).
- [13] H. L. Meyerheim et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 156105 (2004).
- [14] Y. Z. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117205 (2004).
- [15] J. Hong et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 147202 (2004).
- [16] D.P. Pappas, K.-P. Kamper, and H. Hopster, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 3179 (1990).
- [17] D. Peterka, A. Enders, G. Haas, and K. Kern, *Phys. Rev B* **66**, 104411 (2002)
- [18] K Gamo, *Microelectronic Engineering* **32**, 159 (1996).
- [19] A A Tseng, *Small* **1**, 924, (2005).

【研究成果の今後期待される効果】

我々は、磁性膜 Co-Fe-Ta-B や非磁性膜 Zr-Al-Cu-Ni の金属ガラス薄膜を中心に研究を行った結果、ガラス又はアモルファス薄膜は構造的にも機械的にも、また磁氣的にも機能に合わせた特性を持つことを明らかにした。また、ガラス膜の平均原子距離は、スピン再配列転移(SRT)の様な非線形磁性等の新しい現象を導くことを明らかにした。さらに、この金属ガラス薄膜の表面特性は、非常に滑らかで、しかも化学的に安定であるため、アスペクト比の大きな溝の加工が可能になることを、Fe-Pt 合金で明らかにした。

我々の開発した金属ガラス薄膜は、40nm以下を目指すインプリントリソグラフィーの重要な材料として期待されている。金属ガラス薄膜はバルク金属ガラスとは違って、サイズ制限が無いことから、他の数々の機能を有する材料との集積が可能である。この機能性は応用の立場から非常に重要である。金属ガラス薄膜の優れた表面特性は、優れた機械的性質および化学的

特性と結びついて、50 nm以下の2次元/3次元構造のMEMS/NEMS部品の低コスト量産化の製造を可能にする。これらのナノ構造は、更なる磁気及び非磁気メモリーデバイス、センサーそしてアクチュエーター等への応用が期待できる。

3.2 軟磁性材料研究グループ

高性能軟磁性バルク金属ガラス電磁気材料への研究・開発

東北大学 金属材料研究所 沈 宝龍

(1) Fe-B-Si 合金系には、Fe-Co-B-Si-Nb バルク金属ガラスを基礎とし、組成調整や Ni の添加により、新規 Co 基および Ni 基バルク金属ガラスの創製に成功した。

(2) Co 基 Co-Fe-B-Si-Nb バルク金属ガラスは、4000MPa の超高強度を示す一方、 1×10^{-6} 以下のほぼ零の磁歪を示し、超軟磁性をも有することが明らかにした。

(3) Fe-P-C 合金系には、従来の Fe-Ga-P-C-B-Si バルク金属ガラスの最適化を行った。その結果、これまでは不可欠と思われた高価な元素 Ga を無くしても、適度な組成調整により、直径 4mm の高ガラス形成能と 1.43T の高飽和磁化、2A/m 以下の低保磁力の優れた軟磁気特性を併せ持つ新規 Fe-Mo-P-C-B-Si 系バルク金属ガラスの創製に成功した。

(4) (Fe,Co)-B-Si-Nb バルクガラス合金においても、Fe-Mo-P-C-B-Si バルクガラス合金においても、種々の条件で熱処理を行った試料の X 線回折測定結果から、 $M_{23}B_6$ タイプの準安定相が存在していることが明らかになった。この $M_{23}B_6$ タイプの準安定相がネットワークを形成し、Fe 基金属ガラスの過冷却液体構造の安定化をもたらすことを明らかにすることが出来た。また、B からの s 電子が Fe、Co など遷移金属の 3d バンドに侵入し、3d 電子と結合して強い「s-d」混合結合を形成し、更なる安定な過冷却液体が得られ、結果として、高ガラス形成能が発現することを明らかにした。

上記研究成果は、世界の Fe 族バルク金属ガラスの研究をリードしている。

【研究成果の今後期待される効果】

これまでの商用鉄基アモルファス合金を大きく上回る特性(ガラス形成能の最大材料厚さで約 40 倍、保磁力で約 60%減)を持つ新しい鉄基バルク金属ガラスの発見は、将来数千億円の市場が本材料で置き変わる可能性があり、さらに他の分野への進展も十分に期待できることから、本材料の持つ社会・経済効果は計り知れない程、大きいものと判断される。

3.3 水素吸蔵材料研究グループ

3.3.1 金属ガラス」を出発原料とした大型状金属ガラス創製や耐食性に関する研究

科学技術振興機構(JST) 秦 春玲

1. Introduction

Amorphous alloys usually have high strength, soft magnetic properties and good corrosion resistance, which are different from the corresponding crystalline alloys and hence they are considered to have many potential applications as advanced engineering materials [1, 2]. Actually, chemical properties of materials are of great importance. For application to the industrial use, it must have a good corrosion resistance and electrochemical stability in industrial environments. The present study aims to develop the new metallic glasses with high mechanical properties and high corrosion resistance, and subsequently investigate the corrosion behavior of the alloys in various corrosive solutions in order to obtain basic knowledge for application to the industry. X-ray

photoelectron spectroscopy (XPS) is used to clarify the origin of high corrosion resistance of the alloys. Particular attention has been paid to study the chemical composition and the oxidation states of alloy constituents in surface films.

2. Experimental Procedure

Multi-component alloy ingots were prepared by arc melting the mixtures of pure metals in a purified argon atmosphere. Ribbon and rod samples were prepared by melt spinning technique and copper mold casting, respectively. The structure of the specimens was characterized by x-ray diffraction (XRD) using Cu $K\alpha$ radiation and scanning electron microscopy (SEM). The thermal stability associated with glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_c) for the glassy alloys was examined by differential scanning calorimetry (DSC) at a heating rate of 0.67 K/s. The liquidus temperature was determined by differential thermal analysis (DTA) at a heating and cooling rate of 0.033 K/s. Mechanical properties in a compressive deformation mode were measured with an Instron testing machine. Corrosion resistance of the alloys was evaluated by weight loss and electrochemical measurements. The origin of the high corrosion resistance was clarified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

3. Results

3.1. The Cu-based BMG composites with high corrosion resistance and excellent mechanical properties

Recently, worldwide extensive researches have been carried on newly developed Cu-based bulk metallic glasses (BMGs). Due to their high strength of exceeding 2000 MPa and high glass-forming ability, they are considered to have many potential applications as advanced engineering materials, such as surgical instruments and bipolar plates in fuel cells. Unfortunately, like conventional amorphous alloys, Cu-based BMGs fail by the formation of highly localized shear band, which leads to catastrophic failure without much macroscopic plasticity. This inhomogeneous deformation behavior has seriously limited the application of BMGs as an engineering material so far. With the aim of improving the corrosion resistance as well as ductility, a newly designed $(\text{Cu}_{0.6}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{94}\text{Ta}_6$ BMG composite with excellent combination of high corrosion resistance and superior mechanical properties was successfully synthesized. The XRD pattern of the Ta-containing alloy exhibited a broad halo peak superimposed with the sharp diffraction peaks, indicating that Ta-rich solid solution precipitated in the glassy matrix. **Fig. 10** shows the microstructure of the as-cast $\phi 2$ mm $(\text{Cu}_{0.6}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{94}\text{Ta}_6$ alloy. The Ta-rich solid solution phase with the dendritic structure disperses homogeneously in the glassy matrix. The volume fraction and mean size of the dendrite bcc phase are about 11% and 15 μm , respectively. **Fig. 11** shows nominal compressive stress-strain curves of the as-cast $\phi 2$ mm $(\text{Cu}_{0.6}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{100-x}\text{Ta}_x$ ($x=0$ and 6 at.%) alloys in a uniaxial compression at room temperature (298 K). Young's modulus (E), compressive yield strength ($\sigma_{c,y}$), compressive fracture strength ($\sigma_{c,f}$) and compressive plastic strain ($\epsilon_{c,p}$) are 124 GPa, 2010 MPa, 2160 MPa and 1.6%, respectively, for the Ta-free alloy [3] and 104

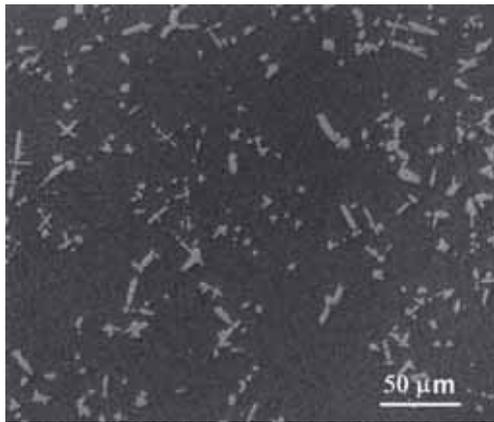


Fig. 10 SEM image of the transverse cross section of the as-cast $(\text{Cu}_{0.6}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{94}\text{Ta}_6$ alloy rod with a diameter of 2 mm.

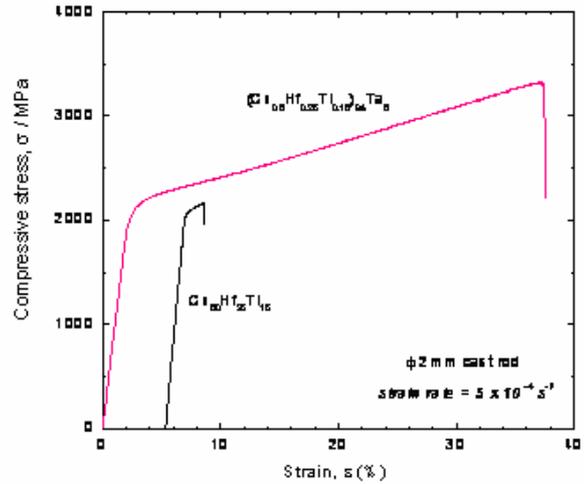


Fig. 11 Nominal compressive stress-strain curves of the as-cast 2 mm diameter $(\text{Cu}_{0.6}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{100-x}\text{Ta}_x$ ($x=0$ and 6 at.%) alloys.

GPa, 2125 MPa, 3325 MPa and 34%, respectively, for the Ta-reinforced alloy. Apparently, for the Ta-reinforced alloy, the combination of strength and plasticity is superior to that for the $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$ glassy single phase alloy. Moreover, after compression testing, a large number of the shear bands distribute homogeneously throughout the surface of the specimen (**Fig. 12**), reflecting the significantly improved plastic strain in the composite alloy. The increase in compressive strain-to-failure is due to the ductile dendrites restricting shear band propagation, promoting the generation of multiple shear bands. It is believed that the plastic strain of 34% is the largest for all BMG composite alloys containing crystalline phases. The average corrosion rates of the as-cast $(\text{Cu}_{0.6}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{100-x}\text{Ta}_x$ ($x = 0-6$ at.%) alloys immersed in 1 N HCl, 3 mass% NaCl and 1

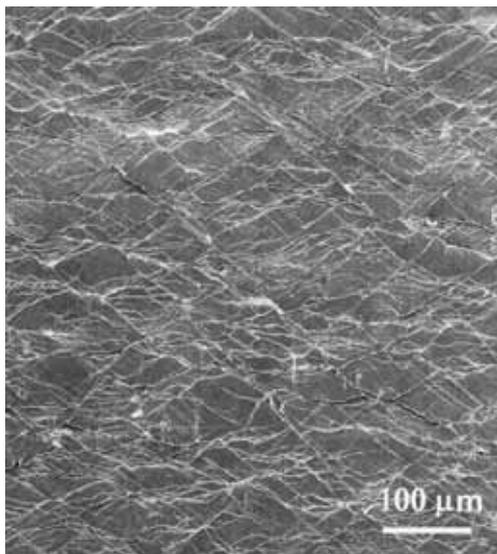


Fig. 12 Shear bands developed on the outer surface for the as-cast $(\text{Cu}_{0.6}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{94}\text{Ta}_6$ composite alloy after compression testing.

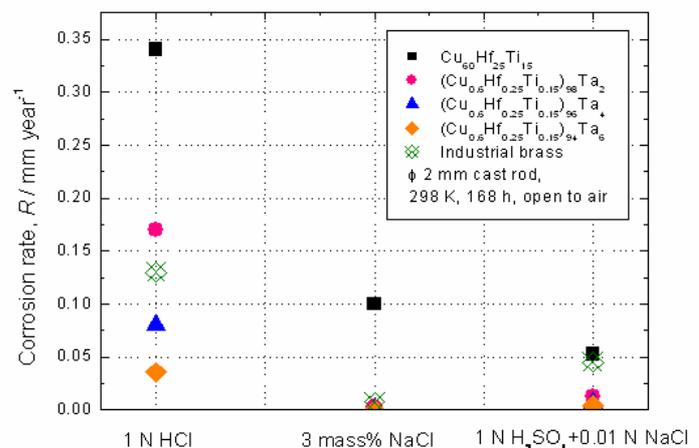


Fig. 13 Average corrosion rates of the as-cast $(\text{Cu}_{0.6}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{100-x}\text{Ta}_x$ alloys and an industrial brass in various solutions at 298 K open to air.

can be clearly seen that the addition of Ta to the Cu-Hf-Ti alloy results in a significant decrease in the corrosion rates in the solutions examined. Among all the samples, the 6 N H₂SO₄+0.01 N NaCl solutions at 298 K open to air for one week are shown in Fig. 13. It at.% Ta alloy exhibits the highest corrosion resistance in all the solutions, despite the fact that this alloy consists of micrometer-sized dendrite phase in glassy matrix. Therefore, the Cu-based BMG composite with the good ductility and high strength together with high corrosion resistance will be highly promising as new advanced engineering materials.

3.2. The Ni-based metallic glasses with good corrosion resistance as bipolar plate materials of fuel cells

Ni₆₀Nb_{20-x}Ta_xTi₁₅Zr₅ (x = 0, 5, 15 and 20 at%) and Ni₆₀Nb_{25-x}Ta_xTi₁₅ (x = 0, 5, 15 and 25 at%) glassy alloys with high thermal stability and high corrosion resistance were developed successfully by the melt spinning technique. The substitution of Ta for a portion of Nb in the alloys causes a significant increase in the supercooled liquid region. These alloys have great potential application as bipolar plate materials of fuel cells. The fuel cell environment can be simulated by an H₂SO₄ solution with pH of 2 and containing a small amount of chloride or fluoride of the order of 500 ppm at a high temperature of 353 K. All the glassy alloys are spontaneously passivated in wide passive regions and at low passive current densities in pH 2 H₂SO₄ solution at 353 K. Increasing Ta content of the alloys results in a decrease in the passive current density and thus an improvement in corrosion resistance. An example of the polarization curves of the Ni₆₀Nb_{25-x}Ta_xTi₁₅ alloys in pH 2 H₂SO₄ solution at 353 K is shown in Fig. 14. In addition, the alloys maintain their high corrosion resistance even after the addition of 500 ppm NaCl in the solution. No pitting corrosion due to the existence of chloride ions is observed during the anodic polarization up to 1.4 V vs. Ag/AgCl. On the contrary, polarization curve of SUS316L stainless steel undergoes an active-passive transition with a narrow passive region until the transpassive dissolution of

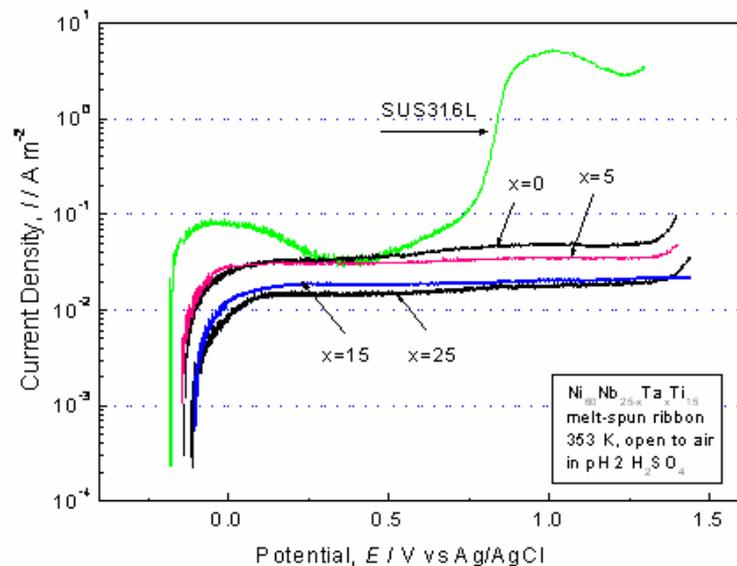


Fig. 14 Anodic polarization curves of the Ni₆₀Nb_{25-x}Ta_xTi₁₅ alloys and a SUS316L stainless steel in pH 2 H₂SO₄ solution at 353 K open to air.

chromium occurs. Therefore, the Ni-Nb-Ta-Ti-(Zr) glassy alloys with nobler open-circuit potentials and wider passive region exhibit much better corrosion resistance than SUS316L stainless steel in pH2 H₂SO₄ and pH2 H₂SO₄+500 ppm NaCl solutions at 353 K. On the other hand, in pH 2 H₂SO₄+500 ppm NaF solution at 353 K, the alloys without Ta and with 5 at% Ta

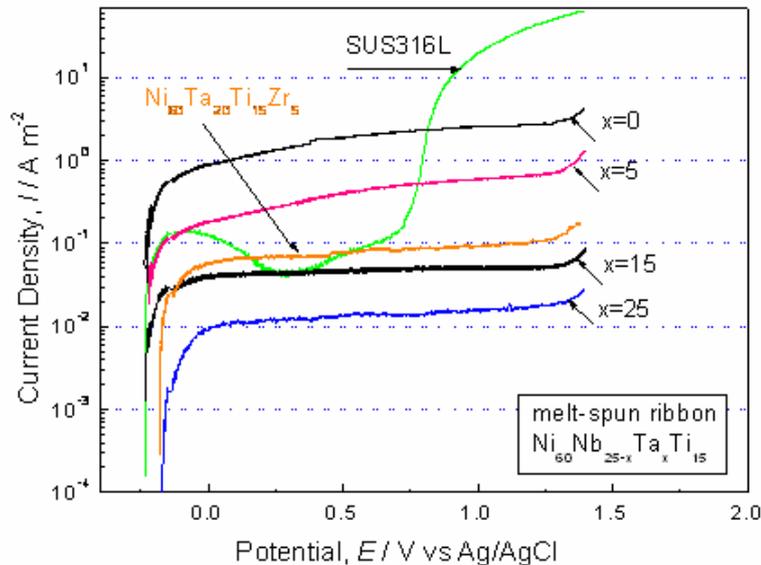


Fig. 15 Anodic polarization curves of the Ni₆₀Nb_{25-x}Ta_xTi₁₅ alloys and a SUS316L stainless steel in pH 2 H₂SO₄+500 ppm NaF solution at 353 K open to air.

suffer general corrosion, while the passive current densities decrease by about two orders of magnitude with the addition of 15-25 at % Ta to the Ni-based glassy alloys (Fig. 15). It indicates that the effect of the addition of tantalum is more pronounced for improving the corrosion resistance in fluoride containing solutions than the other two types of solutions.

3.3 XPS study on the surface films of a newly designed Ni-free Ti-based BMG

Among BMG systems developed so far, Ti-based BMGs are particularly interesting and show commercial potential as structural and functional materials in some fields due to the combination of superior strength, low Young's modulus, and excellent corrosion resistance as well as relatively low cost of fabrication. Recently, several Ti-based BMGs have been developed, such as Ti-Ni-Cu-Sn and Ti-Zr-Cu-Ni-(Sn, Zr, Be) BMGs systems, etc. However, all the alloys contain Ni because only the addition of the Ni helps to improve their glass-forming ability. It has been noticed that pure Ni is a toxic element and causes Ni-hypersensitivity. So, it is a big challenge to develop a Ni-free Ti-based BMG for biomedical applications. More recently, a great success has been achieved in development of a new Ni-free Ti-based BMG, i.e. Ti₄₅Zr₁₀Pd₁₀Cu₃₁Sn₄ [4]. The Ti₄₅Zr₁₀Pd₁₀Cu₃₁Sn₄ BMG possessed high strength of 1970 MPa and low Young's modulus of 95 GPa together with good corrosion resistance in simulated body fluids [4]. The newly developed Ti₄₅Zr₁₀Pd₁₀Cu₃₁Sn₄ BMG is now attracting our attention on application not only to biomaterials but also in the industrial field. This work aims to investigate the corrosion behavior of the alloy in various corrosive solutions in order to obtain basic knowledge for application to the industry.

The electrochemical and corrosion behavior of a newly designed Ni-free Ti-based bulk metallic glass (BMG) were investigated. The Ti₄₅Zr₁₀Pd₁₀Cu₃₁Sn₄ BMG exhibits excellent

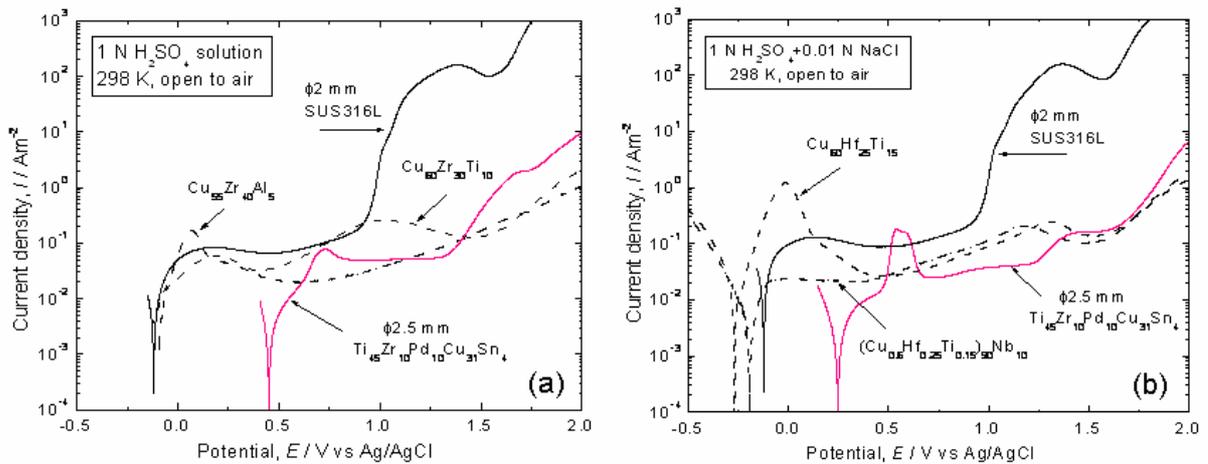


Fig. 16 Anodic polarization curves of the as-cast 2.5 mm diameter $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{10}\text{Pd}_{10}\text{Cu}_{31}\text{Sn}_4$ alloy rods measured in 1 N H_2SO_4 (a) and 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.01$ N NaCl (b) solutions open to air at 298 K. Polarization curves of SUS316L stainless and Cu-based alloys are also shown for comparison.

corrosion resistance after immersion in 3 mass% NaCl, 1 N H_2SO_4 and 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.01$ N NaCl solutions. **Figure 16** shows the anodic polarization curves of the as-cast $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{10}\text{Pd}_{10}\text{Cu}_{31}\text{Sn}_4$ BMG rods with a diameter of 2.5 mm and a SUS316L stainless steel in 1 N H_2SO_4 and 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.01$ N NaCl solutions, respectively, open to air at 298 K.

The polarization curves of the recently developed Cu-based BMGs are also shown for comparison in those solutions at the same conditions. The alloy is passivated with a significant low current density of the order of 10^{-2} $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ and a wide passive potential region in sulfuric acids with and without Cl^- ions. According to their polarization curves, it is interesting to note that the new designed Ti-based BMG exhibits unique polarization characteristics in sulfuric acid solutions with and without 0.01 N NaCl as compared to the recently developed Cu-based alloys and a SUS316L. One feature of interest is that the Ti-based alloy demonstrates a very noble open circuit potential, which is related to an increase in the difficulty for anodic oxidation reaction of the alloy. The open circuit potentials of the alloy were about 136 mV, 452 mV and 248 mV (vs. Ag/AgCl) in NaCl, H_2SO_4 and $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ solutions, respectively. This is in accord with their high corrosion resistance during long time open circuit immersion. The presence of a noble element Pd in the alloy helps to ennoble the open circuit potential due to its high cathodic activity. Another interesting feature is that the Ti-based alloy shows a highly stable passivation in high potential region, whereas the Cu-based alloys are slowly dissolved and a SUS316L displays a high transpassive dissolution current density at the same potential region, respectively. Thus, a new $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{10}\text{Pd}_{10}\text{Cu}_{31}\text{Sn}_4$ BMG with its high corrosion resistance and unique electrochemical properties can be an attractive material not only for human body implant applications but also for structural uses in industry.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were used to analyze the changes of the elements on the alloy surface before and after immersion in various solutions. **Figure 17** shows the cationic fraction of elements in the surface film and the

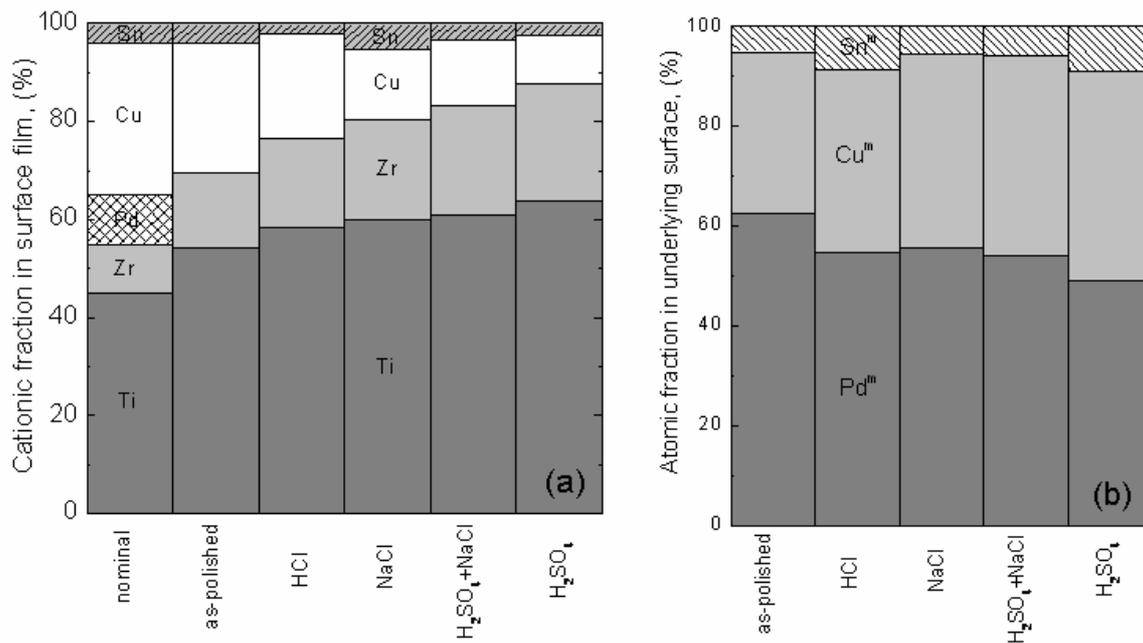


Fig. 17 The changes in cationic fractions in the surface film (a) and atomic fractions in the underlying alloy surface (b) for the as-cast $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{10}\text{Pd}_{10}\text{Cu}_{31}\text{Sn}_4$ alloy exposed to air and those specimens immersed in 1 N HCl, 3 mass% NaCl, 1 N H_2SO_4 and 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4+0.01$ N NaCl solutions open to air for 168 h after mechanical polishing.

atomic fraction of elements in the underlying alloy just below the surface film for the alloys after air exposure and immersion for 168 h in various solutions after mechanical polishing, respectively. Immersion for 168 h in different solutions gives rise to the formation of a new film which is different from the air-formed film. When the alloy is immersed in various solutions, the fractions of Ti and Zr cations in the surface film increase as compared with air-formed surface composition, whereas the contents of Cu and Sn cations decrease. Therefore, the high corrosion resistance of the alloy is attributed to its chemically homogeneous single phase nature and the formation of Ti^{4+} - and Zr^{4+} - enriched highly protective thin surface film in corrosive solutions. The new Ti-based BMG with excellent corrosion resistance and unique electrochemical properties is very promising as a new advanced engineering material.

3.4 Preparation and corrosion behavior of Cu-Zr(Hf)-Ti-Ni-Nb bulk glassy alloys

The Cu-based bulk glassy alloys with high thermal stability and good corrosion resistance were formed in $(\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{100-x-y}\text{Ni}_y\text{Nb}_x$ and $(\text{Cu}_{0.6}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{100-x-y}\text{Ni}_y\text{Nb}_x$ alloy systems by the copper mold casting method. The addition of Ni element causes an extension of a supercooled liquid region ($\Delta T_x = T_x - T_g$) from 42 K for $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ to 60 K for $(\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{95}\text{Ni}_5$ and from 60 K for $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$ to 70 K for $(\text{Cu}_{0.6}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{95}\text{Ni}_5$, accompanying the change in the crystallization mode from two stages to a single stage, as shown in **Fig. 18**. It is concluded that the addition of 5 at% Ni is effective for the increase in thermal stability of the supercooled liquid before crystallization. The large ΔT_x values of exceeding 40 K and high T_g/T_1 values of above 0.60 have enabled the

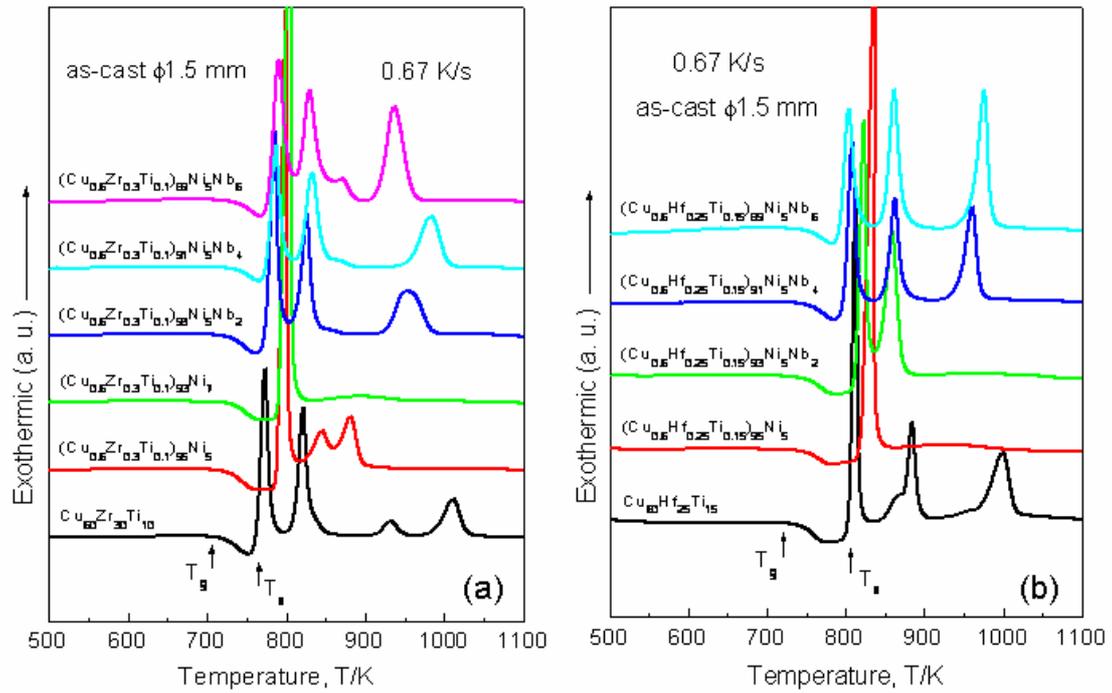


Fig. 18 DSC curves of the as-cast $(\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{100-x-y}\text{Ni}_y\text{Nb}_x$ (a) and $(\text{Cu}_{0.6}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{100-x-y}\text{Ni}_y\text{Nb}_x$ (b) glassy rods with a diameter of 1.5 mm.

formation of bulk glassy alloys with a maximum thickness for glass formation (t_{\max}) in the range from 2.0 mm to 3.0 mm in the Cu-Zr(Hf)-Ti-Ni-Nb alloy systems over a wide composition range by copper mold casting.

The corrosion resistance of the Cu-Zr(Hf)-Ti-Ni-Nb bulk glassy alloys increases significantly by the simultaneous addition of Ni and Nb elements. The simultaneous addition of Ni and Nb to the Cu-Zr(Hf)-Ti alloys is effective for improving synergistically the corrosion resistance of the alloys by remarkably decreasing the corrosion rates in chloride containing solutions and enhancing the pitting potential against the localized corrosion. The highly protective Zr-, Ti- and Nb-enriched surface film is formed by the rapid initial preferential dissolution of Cu and Ni, which is responsible for high corrosion resistance of the alloys in the solutions examined.

3.5. Structural and chemical characteristics of the surface films formed on newly developed Cu-Zr-Ag-Al bulk metallic glasses

Very recently, a new series of (Cu-Zr)-based bulk metallic glasses with excellent glass-forming ability (GFA) and large supercooled liquid region have been developed [5,6]. The $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ bulk metallic glass with a diameter of 25 mm and high fracture strength of 1850 MPa has attracted special attention for its applications. The corrosion behavior and surface characteristics of the $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ were instigated. The $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ rod sample shows undetectable weight loss immersed for 2 month in 1 N H_2SO_4 and 1 NaOH solution, respectively, indicating that this alloy possesses high

corrosion resistance in these solutions. **Figure 19** shows the potentiodynamic polarization curves of the as-cast Cu-Zr-Ag-Al BMG rods with a diameter of 2 mm in 1 N H₂SO₄ solution open to air at 298 K. The polarization curves of the melt-spun Cu₅₀Zr₅₀ ribbon, industrial brass (60 wt.% Cu+40 wt.% Zn) and SUS316L stainless steel are

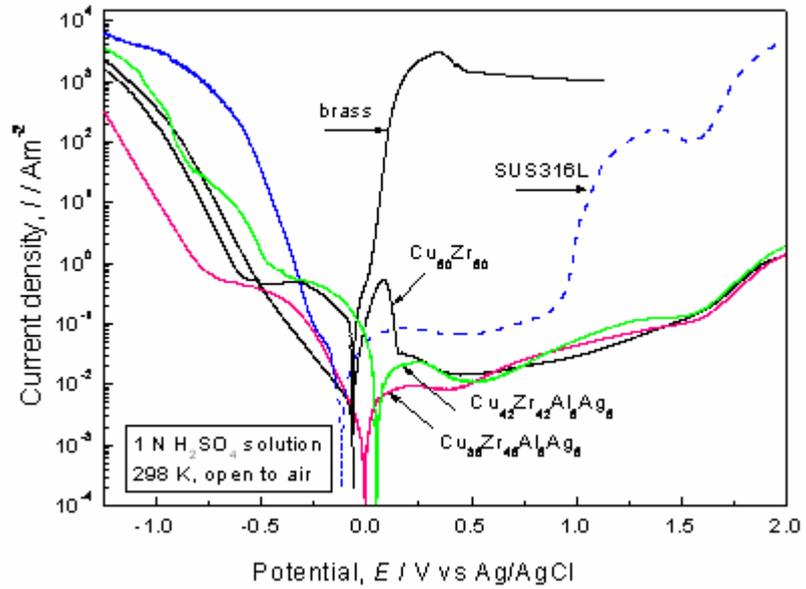


Fig. 19 Polarization curves of the as-cast Cu-Zr-Ag-Al glassy alloy in 1 N H₂SO₄ solution open to air at 298 K.

also shown for comparison. The binary Cu₅₀Zr₅₀ glassy alloy shows the active-passive transition and its active dissolution current peak is quite high. For Cu₄₂Zr₄₂Ag₈Al₈ alloy, the active dissolution current peak decreases remarkably with alloying Ag and Al elements to the binary Cu-Zr alloy. In addition, spontaneous passivation with a significantly low current density of the order of 10⁻² A m⁻² takes place for Cu₃₆Zr₄₈Ag₈Al₈ alloy. Its passive current density is about one order of magnitude lower than that of the SUS316L. SEM observation showed that no pitting corrosion was observed for (Cu-Zr)-based alloys during anodic polarization. However, the current density of the industrial brass increases rapidly by slight anodic polarization, indicating high dissolution of the brass in the solution. Therefore, the newly developed Cu-Zr-Ag-Al BMGs exhibit high corrosion resistance in 1 N H₂SO₄ solution and their corrosion resistance is much better than those of the brass and SUS316L.

In order to clarify the surface-related chemical characteristics of the alloy, XPS analyses were performed for the specimens as-polished mechanically in cyclohexane or immersed for 168 h in 1 N H₂SO₄ solution. **Figure 20** shows the cationic fraction of elements in the surface film for the Cu₃₆Zr₄₈Ag₈Al₈ alloy exposed to air and a sample immersed in 1 N H₂SO₄ solution open to air for 168 h after mechanical polishing. When the alloy is exposed to air after mechanical polishing, Zr and Al cations are enriched in the surface film, whereas Cu and Ag cations are deficient. This is caused by the preferential oxidation of Zr and Al elements during air exposure. When the as-polished alloy is immersed in 1 N H₂SO₄ solution for 168 h, a new surface film is formed which is different from the as-polished film. This is resulted from the selective dissolution of Al and Cu elements from the alloy surface film. After immersion, it is found that Zr cationic ions further concentrate in the surface, while Cu and Al cations inversely decrease.

Moreover, a small amount of Ag cations are observed in the passive film on the alloy. These results indicate that open circuit immersion for the glassy alloy in 1 N H₂SO₄ leads to rapid initial dissolution of Al and Cu with a consequent enrichment in Zr content in the surface film. The

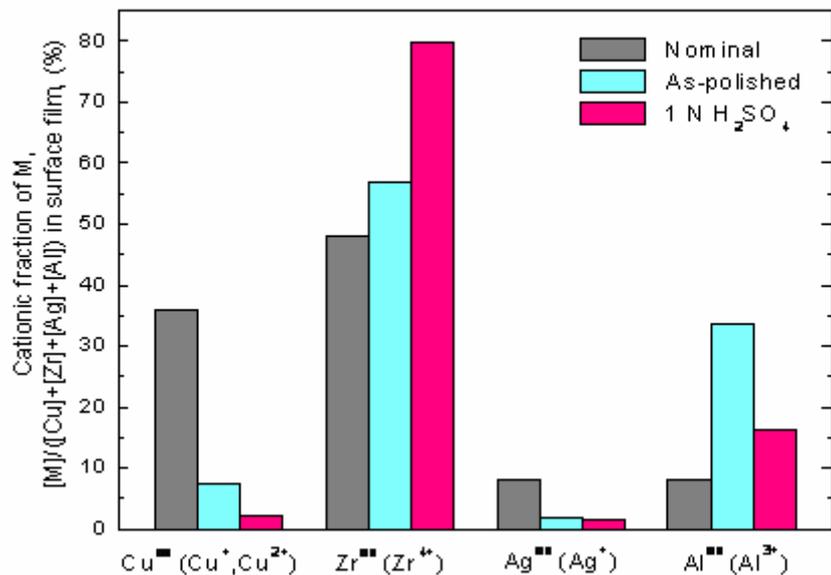


Fig. 20 The changes in cationic fractions in the surface film for the as-cast Cu₃₆Zr₄₈Ag₈Al₈ alloy exposed to air and that immersed in 1 N H₂SO₄ solution open to air for 168 h after mechanical polishing.

thickness of the as-polished surface film and passive surface film is about 2.8 nm and 3.2 nm, respectively. Consequently, the origin of high corrosion resistance for the present alloy in H₂SO₄ solution is explained by formation of the highly protective Zr- and Al-enriched thin surface film, which is able to separate the bulk of the alloy from the corrosive solutions.

Reference

- [1] A. Inoue, *Acta Mater.* **48** (2000) 279.
- [2] W.L. Johnson, *MRS Bull.* **24**(10) (1999) 42.
- [3] A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang and K. Kurosaka, *J. Mater. Res.* **16** (2001) 2836.
- [4] Oak JJ, Louzguine-Luzgin DV, Inoue A, *J. Mater. Res.* **22** (2007) 1346.
- [5] Q.S. Zhang, W Zhang, A. Inoue, *Scripta Mater.* **55** (2006) 711.
- [6] Q.S. Zhang, W Zhang, A. Inoue, *Mater. Trans.* **48** (2007) 629.

【研究成果の今後期待される効果】

バルク Cu-Zr-Ag 金属ガラスは優れた機械的性質を示し、しかも有毒原子の Ni と Al を含んでいない。また、試験体液として知られている PBS やハンス溶液の様な疑似体液中で調べたバルク Cu-Zr-Ag 金属ガラスが、高耐食性を示した。これらのことから、Cu-Zr-Ag 金属ガラスは、生体材料としての応用が期待できる。

今回、Ni-Nb-Ti-Zr および Ni-Nb-Ti 金属ガラスの Nb を Ta で置換した Ni₆₀Nb_{20-x}Ta_xTi₁₅Zr₅ (x = 0, 5, 15 and 20 at%) 金属ガラスと Ni₆₀Nb_{25-x}Ta_xTi₁₅ (x = 0, 5, 15 and 25 at%) 金属ガラスの過冷却液体領域が大きくなる、つまりガラス形成能が大きくなることを明らかにした。これらの金属ガラスは、燃料電池で使用される高温下での腐食環境下で、幅広い領域におい

て不動態化され、高い耐食性を示した。これらのことから、 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20-x}\text{Ta}_x\text{Ti}_{15}\text{Zr}_5$ ($x = 0, 5, 15$ and 20 at%)金属ガラスと $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{25-x}\text{Ta}_x\text{Ti}_{15}$ ($x = 0, 5, 15$ and 25 at%)金属ガラスは、燃料電池用セパレータなどとしての応用が期待できる。

3.3.2 水素吸蔵材料研究グループ

「金属ガラス」を出発原料としたナノ粒子分散水素吸蔵材料の開発

3.3.2-1 Zr-Pd-Ni-O 複合酸化物材料の水素吸蔵性

東北大学 金属材料研究所 山浦真一

【序論】

これまでに、Zr-Pd 系アモルファス合金を大気中で酸化熱処理することにより、ナノスケールの金属微粒子がセラミックス母相中に均一に分散した金属 - セラミックスナノ複合材料が得られ、優れた触媒特性を示すことを報告している。本研究では、試料作製の出発材として $\text{Zr}_{65}\text{Pd}_{35-x}\text{Ni}_x$ ($x=0-35$ at%)急冷凝固アモルファス合金を用いて上記のナノ組織を有する複合材料の作製を試みた。

【方法】

試料作製の出発材として Zr-Pd-Ni 系アモルファス合金を用い、酸化熱処理により上記のナノ組織複合材料とした。 $\text{Zr}_{65}\text{Pd}_{35-x}\text{Ni}_x$ ($x=0-35$ at%)急冷凝固アモルファス合金を 553K ($x=0$ at%)あるいは 673K ($x=5-35$ at%)で大気中酸化させ、上記のナノ組織を有する複合材料を作製し、その水素吸蔵特性を測定した。

【結果】

水素吸蔵特性を 323K で測定した結果、Ni 添加量 $x=0-25$ の範囲では水素吸蔵量は Pd 量の減少とともに低下した。しかし、吸蔵量は Ni 添加量が $x=27.5-35$ の範囲では増大し、Ni 添加量 $x=32.5$ の試料で 1.8wt%の最大値を示した(図 21)。これは Ni 添加量の増加により低 Ni 添加量の試料とは異なる酸化物相が形成されたためである。また、 $x=30$ 試料に重水素を吸収させた時の試験チャンパー内温度及び圧力を図 22 に示す。重水素ガス導入初期には重水素の大部分は試料に吸収されるためチャンパー内圧はほとんど上がらず、吸蔵に伴う温度の上昇が見られた。

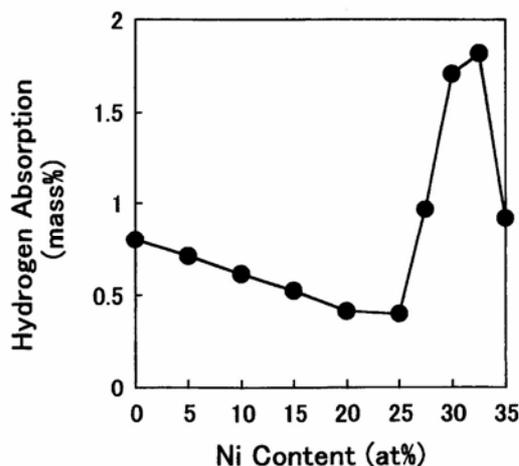


Fig. 21 Relation between the hydrogen absorption and the Ni content of the $\text{Zr}_{65}\text{Pd}_{35-x}\text{Ni}_x$ amorphous alloys which were subsequently heat-treated to produce the composite powder sample.

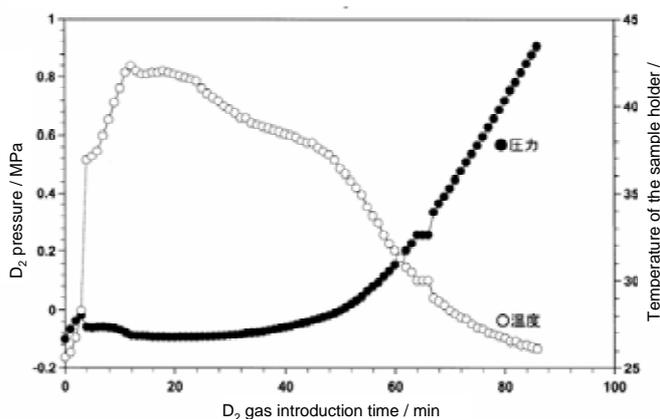


Fig. 22 Experiment results of D_2 absorbability in the powder sample.

【研究成果の今後期待される効果】

類似組成の材料の水素吸蔵性、重水素吸蔵性はロシアなどでも研究が行われており、この場合、原子力関連材料として関心を持たれているようである。本研究で得られた試料は今後、触媒材料として使用可能であると考えている。

3.3.2-2 水素吸蔵金属 Pd 基合金スパッタ薄膜を用いた溶存水素センシングの基礎的研究 東北大学 金属材料研究所 山浦真一

【序論】

近年、新しい健康増進法としてアルカリイオン水が脚光を浴びている。アルカリイオン水は現在、医療用具として承認を受けており、その効能としては、飲用して慢性下痢、消化不良、胃腸内異常発酵、胃酸過多等の消化器系の諸症状の緩和に有効であるとされている。上記アルカリイオン水の健康増進効果・医療効果は、水中に溶け込んでいる水素ガス(溶存水素)が要因であると考えられており、アルカリイオン水・電解水を総称して機能水と呼ばれ、既に学会・研究会が発足している。今後アルカリイオン水・溶存水素に対する医学的知識が深まれば、次の段階として、水中の溶存水素濃度の測定・制御が重要な技術となるであろう。

現在、燃料電池・水素エネルギーへの関心の高まりから、気相中の水素ガスを検知するための水素ガスセンサーの研究・開発は従来から盛んに行われている。しかしながら、水中の溶存水素濃度の測定に関しては、そもそもアルカリイオン水の医療効果が報告され関心が高まり始めてからまだ10年程度しか経っていないため、溶存水素検知方法の研究開発はほとんど行われておらず、唯一実用化されている隔膜型ポーラログラフ式溶存水素センサーが存在するのみである。そこで本研究では、新しい溶存水素センサーの開発を目的として、Pd 基ナノ結晶合金薄膜を作製し、溶存水素水への浸漬中の電気抵抗変化を調べた。

【方法】

Mg_{100-x}Pd_x (x=10, 20 and 30 at%), Mg₈₀Ni_{20-x}Pd_x (x=5 and 10 at%), Mg₇₅Ni₂₀Pd₅ 母合金を高周波溶解炉を用いてアルゴンガス気流中で作製し、単ロール液体急冷法を用いてアモルファス合金薄帯試料を作製した。

Pd、Pd-Ni ナノ結晶合金薄膜の作製には RF マグネトロンスパッタ装置を用いた。Pd-Ni 合金の Ni 量の調整は、Pd ターゲット上に置いた Ni 板(約 1cm 角)の枚数の調整で行った。Mg 基合金薄帯のアモルファス相確認および Pd 基合金の Pd 相確認には X 線回折装置を用いた。また、Pd 基合金の組織調査には透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。

溶存水素水は純水に水素ガスを流し、バブリングすることによって作製した。溶存水素濃度はおよそ 1~1.5ppm 程度である。得られた溶存水素水に各試料を浸漬し、電気抵抗変化挙動を四端子法を用いて調べた。Pd 基合金スパッタ薄膜の電気抵抗測定は、薄膜に直接配線を付け、水中に曝露させる感応部を除いて樹脂でコーティングを施して行った。

【結果】

本研究で作製した Pd および Pd-Ni 合金薄膜の組成、膜厚、格子定数および基板加熱温度を表 1 にまとめる。

図 3 には、Pd 薄膜試料(試料 1-3)を純水(Pure Water; PW)および溶存水素水(Hydrogen Dissolved Water; HDW)に浸漬した時の薄膜の電気抵抗値変化 $\Delta R(=R/R_0)$ を横軸を時間として整理したグラフを示す。R は測定値、R₀ は HDW に浸漬する前の初期抵抗値である。各試料の膜厚 L も図中に示した。比較的近い膜厚を持つ試料 1 と 2 を比較すると、573K の基板加熱を行って作製した試料 2 の方が、基板加熱を行わずに作製した試料 1 よりも大きな電気抵抗値変化を示し

Table 1 Specification of film samples prepared in this

Sample No.	Compositions	Film thickness, L (μm)	Lattice constant, a (nm)	Substrate heating (573 K)
1	Pd	0.38	0.38940	No
2	Pd	0.35	0.38850	Yes
3	Pd	0.61	0.38892	Yes
4	Pd-3.7at%Ni	0.88	0.38776	Yes
5	Pd-10.5at%Ni	0.70	0.38597	Yes
6	Pd-17.0at%Ni	0.25	0.38456	Yes
7	Pd-28.7at%Ni	0.21	0.38262	Yes
8	Pd-3.7at%Ni	0.25	0.38758	Yes
9	Pd-3.7at%Ni	0.07	0.38776	Yes

た。

この結果、成膜時の基板加熱は膜の溶存水素に対する感受性を向上させる効果があることが分かった。しかしながら試料 2 は水素をよく吸収することによる体積膨張により、試料表面に凹凸ができた。試料 2 の場合はそのような表面形態の変化により電気抵抗値が著しく上昇したと考えられる。さらに、ともに成膜時に基板加熱を行い膜厚のみを変えた薄膜試料 2 と 3 を比較すると、電気抵抗変化 ΔR は膜厚が厚い方が小さく、なおかつ膜厚の厚い試料 3 の方が PW に浸漬した際により速やかに抵抗値が初期値まで低下することが分かった。これはおそらく、膜厚の厚い試料 3 では HDW への浸漬時間 10 分では水素が試料中に十分浸透せず、その結果、電気抵抗変化 ΔR も小さいからであろうと考えられる。HDW 中の水素濃度は極めて低い(最大で 1.5ppm 程度)ため、Pd 膜中には Pd 水素化物は生成していないと思われる。

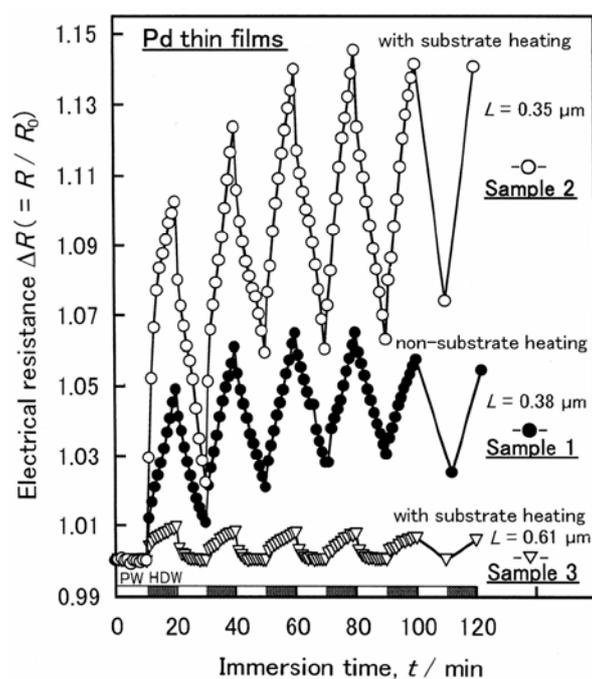


Fig. 23 The electrical resistance change ΔR of the Pd thin films (samples 1-3) immersed in the pure water and the hydrogen-dissolved water alternatively.

図 4 は純 Pd 薄膜(試料 1 と 3)の XRD 回折図形を示す。どちらの試料も明瞭な Pd(111)ピークと幾つかの弱いピークが見られ、試料表面が Pd(111)面の配向を持つ集合組織となっていることが分かる。結晶粒径は Scherrer の式より試料 1 と 3 はそれぞれ 26.0nm および 38.4nm と見積もられる。また、格子定数は試料 1 と 3 それぞれ 0.38940nm および 0.38892nm であった。それらの値は文献値(0.38907nm)とよく一致しており、これらのスパッタ薄膜が Pd 金属に特有の fcc 構造となっていることが確認された。図 5 は薄膜試料 1 と 3 の明視野 TEM 像、暗視野 TEM 像および制限視野回折パターンを示している。

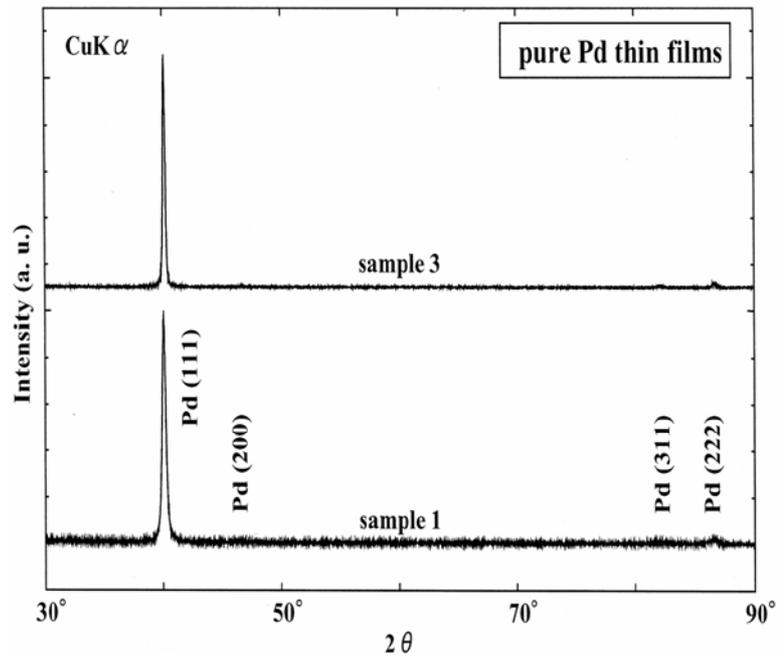


Fig. 24 XRD patterns of the Pd thin films for samples 1 and 3.

図から、薄膜組織が等軸的な微結晶粒組織となっており、結晶粒径は試料 1 が 23nm、試料 3 が 44nm であった。従って、成膜時に基板加熱を行った試料 3 の方が基板加熱を行わなかった試料 1 よりも粒径が大きく、この結果は XRD からの推定ともよく一致していた。

結晶粒の幾つかには積層欠陥が見られる。これは fcc 構造に特有の積層欠陥エネルギーの低さに起因するものである。これらの観察から成膜時の基板加熱は薄膜と水素の反応性を向上させるために有効であると思われる。従って、

以後作製した Pd-Ni 薄膜は全て 573K の基板加熱を行って作製した。図 6 は Pd-Ni 薄膜の PW-HDW 交互浸漬時における電気抵抗変化 ΔR の Ni 添加量依存性を表している。各試料の膜厚 L は図中に記述している。図から明らかなように、Ni 添加は ΔR を低下させている。

試料 3 の純 Pd 薄膜が最も大きな ΔR を示している。Pd-Ni 薄膜の中では、Pd-17.0at%Ni 合金膜(試料 6)が最も大きな ΔR を示している。試料 7 は Ni を 28.7at%含んでおり、HDW 浸漬 10 分後には ΔR はほぼ飽和に達している。さらに全ての試料において、PW 浸漬により ΔR が初期値($\Delta R=1$)ま

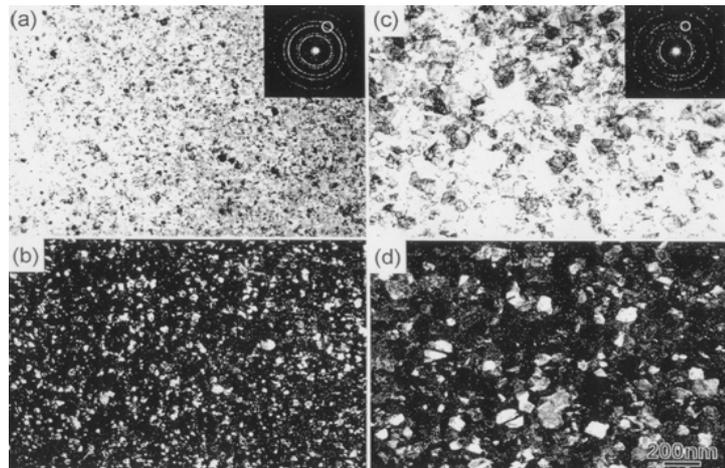


Fig. 25 Microstructure of Pd thin films. Pd film deposited without substrate heating, (a) a bright field image (inset a SAED pattern) and (b) a dark field image. Pd film deposited with substrate heating up to 573 K for sample 1, (c) a bright field image (inset a SAED pattern) and (d) a dark field image for sample 3.

で速やかに戻ることが確認された。特に Pd-28.7at%Ni 合金薄膜(試料 7)が最も早く初期値に戻ることが分かった。この結果から、ある程度の Ni を添加することにより、PW-HDW 交互浸漬時の ΔR の増大・減少の応答速度が向上することが結論付けられる。これは恐らく、Ni は水素親和性が低いために Ni 添加により膜の水素吸蔵量が減少し、それに伴って水素の吸蔵・放出完了時間が短縮されたことに起因するものと思われる。

図 7 には膜厚 L を変えた Pd-3.7at%Ni 合金薄膜の ΔR を示す。HDW 中はより薄い試料ほど ΔR が大きくなる傾向があった。この傾向は図 3 の試料 2,3 の傾向とも一致している。電気抵抗 R, R_0 の実測値は膜厚 L の増加とともに低下するので、測定誤差のために試料 4 のデータは若干値が振らついている。いずれにせよ、純 Pd 薄膜および Pd-Ni 合金薄膜は水中の溶存水素に対して高い感受性を有し、HDW・PW 交互浸漬による電気抵抗値の上昇・下降(原点復帰)の繰り返し特性が良い再現性で持って観察された。この原理を利用した新しい水中溶存水素センサーの開発の可能性が見出された。

【結論】

本研究では、液体急凝固法を用いて Mg 基アモルファス薄帯を、また RF マグネトロンスパッタ法を用いて Pd-Ni ナノ結晶薄膜を作製し、溶存水素水に浸漬した際の挙動を調べ、溶存水素センサーとしての適用可能性を検討した。その結果、Pd および Pd-Ni ナノ結晶スパッタ薄膜は溶存水素に対して、良好な感受性を有していることが分かった。溶存水素水 - 純水中に交互に浸漬すると、溶存水素水中では薄膜の電気抵抗値は増加し、続いて純水中に浸漬すると薄膜の電気抵抗値は減少し、初期の値に速やかに戻り、良好な繰り返し

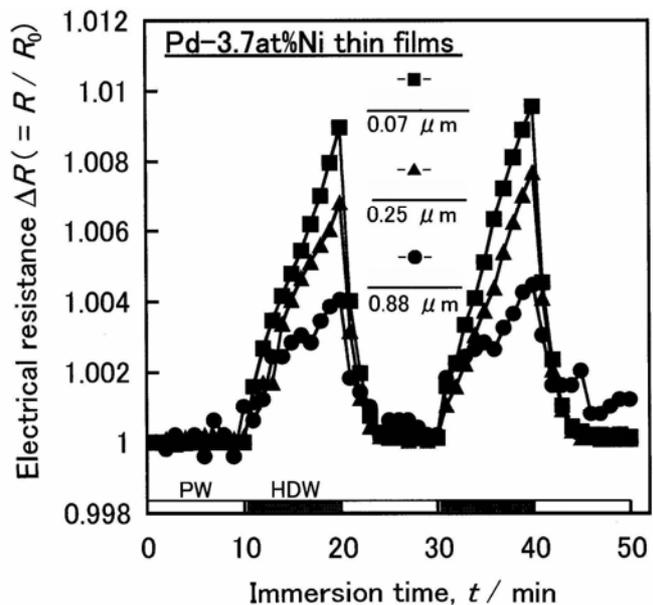


Fig. 26 The electrical resistance change ΔR (1st and 2nd cycles) of the Pd-3.7at%Ni thin films (samples 4, 8 and 9) with different film thickness, L , immersed in the pure water and the hydrogen-dissolved water alternatively.

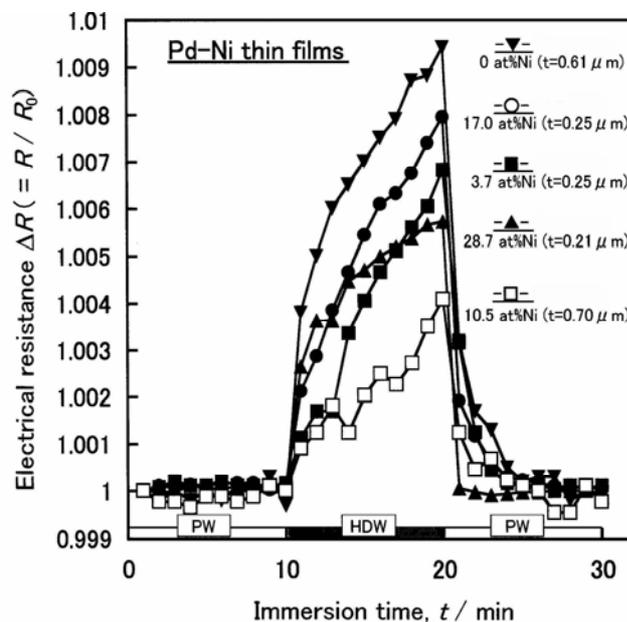


Fig. 27 The electrical resistance change ΔR (1st cycle) of the Pd-Ni thin films with different Ni content, immersed in the pure water and the hydrogen-dissolved water alternatively.

再現性を有することが分かった。基板加熱を行って作製した Pd-Ni 薄膜の電気抵抗変化 R は Pd 薄膜の R よりも小さい値であった。

しかしながら、Ni 添加は溶存水素水 - 純水の交互浸漬における電気抵抗値の応答性を向上させる効果があった。これは恐らく、水素親和性の低い Ni の添加により合金薄膜の最大水素吸蔵量が減少し、水素の吸放出にかかる時間が短くなるからであると考えられる。

【研究成果の今後期待される効果】

医療用、民生家電用組み込みセンサーとしての需要が見込まれるが、溶存水素水そのものの医療効果が認められたのもごく最近のことであり、本研究展開および共同研究以外には未だ材料関係の学術研究報告はほとんどない。しかしながら、家電メーカー、計測器メーカーの一部が高い関心を示してきており、今後発展が見込まれる研究課題であると思われる。

3.4 応用展開分野研究グループ

金属ガラスの成形加工プロセスの開発

東北大学 金属材料研究所 木村久道

現在までに、金属ガラスに関して独立行政法人科学技術振興機構 (JST) から 50 件以上の特許が申請されている。中でも、加工性に優れた非晶質合金 (特開平 03-158446)、非晶質固化材の製造方法 (特開平 03-253525)、非晶質合金成形材の製造方法 (特開平 03-235258) の特許は重要である。本グループではこれらの特許に関する成形加工プロセスの開発を行った。

ダイカスト法で、幅広金属ガラス板の作製条件を調査した。さらに金属ガラス板の過冷却液体域を利用して、温間プレス法で複雑形状へ加工するための条件とナノ転写加工品を作製するための条件を確立した。また金属ガラスが実用化された時に重要な金属ガラスの疲労き裂進展挙動、水素の影響、および破壊靱性についても調査した。得られた研究成果の一部を下記に示す。

1) 薄肉 Zr 基金属ガラス板の作製

500 μ m 厚で、60mm \times 45mm の Zr 基金属ガラス板を、一度のダイカスト法により 4 枚板の作製に成功した。

2) Zr 基金属ガラスを用いた携帯電話ケース

ダイカスト法で作製した 500 μ m 厚で、60mm \times 45mm の金属ガラス板を、温間プレス機で携帯電話ケースに成形加工できることを明らかにした。また、このら表面に酸化処理で着色ができることも明らかにした。

3) Zr 基金属ガラスを用いたナノ転写加工品

演算処理して用意したビットマップデータを、NC 制御しながらレーザーを操作加工することにより、まず 5 種類の模様を付与した加工用ダイスを作製した。続いて、高精度の位置制御が可能な低速転写成形加工装置を使って、過冷却液体域 (粘性流動温度域) でダイス模様を金属ガラスに転写させる最適な加工条件を明らかにした。

【研究成果の今後期待される効果】

本研究の成果に基づいて、ダイカスト装置や温間プレス装置の製造効率の改善と生産数量の向上が図られ、工業規模に耐えうるスケールアップによって、金属ガラスを小型記憶装置 (音楽プレーヤー、記憶媒体など) の筐体、デジタルカメラ、ビデオの筐体および内部機構部品、超小型 PC の筐体、小型燃料電池のケーシングおよび指示構造体、小型電子機器内に

配設される高周波シールド部品、および燃料電池用セパレータなどに実用化することが期待できる。

3.5 評価基盤整備グループ

JST で得られた研究成果および特許の実用化

東北大学 金属材料研究所 木村久道

これまで、JSTで取得した特許、およびナノデバイス・軟磁性材料・ナノ構造水素吸蔵材料研究グループで得られた研究成果の応用展開を図り、下記の成果を得ることが出来た。

(1)JST特許；特開2001-303218の実用化研究

溶射材に $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス粉末を用いて、高速ガスフレーム (High Velocity Oxygen Fuel) 溶射法で、アルミニウム合金基盤、マグネシウム合金基盤やSUS304ステンレス鋼基盤上に作製した。溶射材に用いた粉末粒子の痕跡がなく緻密な厚さ約250nmの $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス皮膜を作製することに成功した。各種基盤と溶射皮膜との密着性は良好であった。 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス皮膜の1MHCl溶液中における耐食性はSUS304ステンレス鋼よりも優れていた。 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス皮膜のビッカース硬さ(Hv)は、1000～1100Hvであり、硬質高Crメッキ膜に比べて200Hv大きい値を示した。

ところで、現在鉛の有害性の問題から、はんだの鉛フリー化が進展している。しかしながら、はんだ溶解槽が鉛フリーはんだで浸食され、溶融はんだが漏洩する事故が問題化している。そこで、我々は、この問題解決のために $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス粉末をHVOF溶射で連続鋳造機のはんだ溶解槽にコーティングを考え実施した。極めて良好な結果が得られている。

(2)JST特許；特願2002-55291 (特開2003-253408) 特願2003-209153 (特開2005-68451) 特願2004-66680 (特開2005-256038) の実用化研究

これまでの研究で、本開発したFe-Si-B-Nb金属ガラスは、インダクタンスを発生させるのに有効な透磁率が高く、またコア損失が小さいことが明らかになっている。

ところで、現在パソコンに使用する1MHz駆動DC-DCコンバータ用チョーク、およびハイブリット車のインバータに向けたリアクトルの小型・低損失な製品の開発は、省エネルギー対策として重要である。将来、これらに本開発したFe-Si-B-Nb金属ガラスが使用されたとしたら、ガソリン消費量で年間約3万klが削減できると言われている。

現在、本研究グループでは、本開発したFe-Si-B-Nb金属ガラスの実用化に向けて、微細な粉末および幅広薄帯の作製技術の確立を図っている。

(3)JST特許；特願2006-348598の実用化研究

平成 16 年度の研究成果に基づいて特許申請されたものである。

この発明は、マイクロ/ナノインプリン技術であり、超ナノサイズパターニングおよびシリコン集積回路技術の集積能の向上に結びつく。将来金属ガラス合金膜は、非常に優れた機械的性質と化学的性質を持っており、ナノスケール電気機械系の二次元あるいは三次元を有する電気マシンの製作を可能にする。

ところで、ナノ技術は将来における各種装置の開発に急がれる最先端領域に取り上げられており、マイクロやナノ領域電気機械システム(MEMS/NEMS)は未来のナノテクノロジーの基板となっている。

MEMS / NEMS の主な材料であるシリコンや酸化物は、脆い上に、作製された製品が格子欠陥、異方性、結晶粒界により表面に凹凸ができるため、MEMS / NEMS のパターンサ

イズを縮小して行くと問題が生じるようになる。金属ガラスの場合、結晶粒界が存在していないため、表面に凹凸が出来にくく、極めて微小な MEMS / NEMS の作製には最適である。

現在、金属ガラスの弾性係数が小さく、弾性限歪みが大きいことを利用して、Si とのハイブリッド構造からなる高感度で、ダイナミックレンジの大きい圧力センサーへの応用展開を図っている。

【研究成果の今後期待される効果】

これまでに、JST-ERATO と JST-SORST で取得した金属ガラスに関する特許が 50 件以上あり、これらの実用化は、社会的使命である。今後も、「産学官連携研究」によって、特許の応用展開研究を遂行し、実用化していく予定である。その場合の応用として、下図の製品が考えられる。



Fig. 28 Properties of bulk metallic glasses and their applied products.

研究参加者

ナノデバイス研究グループ

(ナノ加工用金属ガラス合金の創成および二次加工性に関する研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
張偉	東北大学金属材料研究所	准教授	ナノデバイス創製技術	2002.10 ~ 2005.3 (H14、15、16年度)

早乙女 康典	東北大学金属 材料研究所	教授	ナノデバイス創製技 術	2002.10～2007.9 (H14-H19年度)
張 涛		教授	ナノデバイス創製技 術	2002.10～2005.3 (H14、15、16年度)
シャルマ パ ーマナント	東北大学金属 材料研究所	助教	ナノデバイス創製技 術	2003.5～2007.9 (H15-H19年度)
若生 公郎	東北大学金属 材料研究所	技術補助員	ナノデバイス創製技 術	2005.4～2006.3 (平成17年度)
秦 春玲	東北大学金属 材料研究所	JST 研究員	ナノデバイス創製技 術	2006.4～2007.9 (平成16年度)
ルズギナ ラリ ッサ	東北大学金属 材料研究所	JST 技術補助員	ナノデバイス創製技 術	2004.4～2005.3 (平成16年度)
吉田 肇	東北大学金属 材料研究所	JST 技術補助員	ナノデバイス創製技 術	2005.4.～2007.9

軟磁性材料研究グループ

(高性能軟磁性バルク金属ガラス電磁気材料への研究・開発)

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
網谷 健児	東北大学金属 材料研究所	JST 研究員	軟磁性材料研究	2002.12～2003.3
大砂 哲	東北大学金属 材料研究所		構造・組織解析	2002.10～2005.3
清水 高純	大同特殊鋼(株)		軟磁性材料の工業 化	2002.10～2007.9
木村 久道	東北大学金属 材料研究所	准教授	バルク金属創製プロ セス	2002.10～2003.3
沈 宝龍	東北大学金属 材料研究所	助教	軟磁性材料研究	2003.4～2007.9
吉田 肇	東北大学金属 材料研究所	JST 技術補助員	軟磁性材料研究	2003.4～2005.3
盧 秦奐	国立安東大学 高等材料工学	教授	金属ガラス構造緩 和に関する研究	2005.7
Ho Sou Chen	台湾大学	客員教授	金属ガラスに関する 実験および検討	2006.10.18～11.16

ナノ構造水素吸蔵材料研究グループ

(「金属ガラス」を出発原料としたナノ粒子分散水素吸蔵材料の開発)

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
山浦 真一	東北大学金属 材料研究所	助教	ナノ構造物質創製 技術	2003.4～2007.9

井上 明範	東北大学金属 材料研究所	研究支援者	ナノ構造物質創製 技術	2003.4～2004.3
木村 久道	東北大学金属 材料研究所	准教授	バルク金属創製プロ セス	2003.4～2005.3
秦 春玲	東北大学金属 材料研究所	JST 研究員	ナノデバイス創製技 術	2005.4～2006.3
張 偉	東北大学金属 材料研究所	准教授	ナノデバイス創製技 術	2005.4～2006.3
ルズギナ ラリ ッサ	東北大学金属 材料研究所	JST 技術補助員	ナノデバイス創製技 術	2005.4～2006.3 (H17 年度)
荒田 吉明	大阪大学	技術アドバイザ ー	固体内核融合に関 する実験研究	2002.～2005.3
大村 彰	大阪大学	技術アドバイザ ー	固体内核融合に関 する実験研究	2003.4～2004.3
張 月嫦	上海交通大学	教授	固体内核融合に関 する実験研究	2004.7.7～10.5 2005.8.1～10.29

応用展開分野研究グループ(平成 17 年度 2005.4～2006.3)

(金属ガラス板材の大量作製技術を基盤に、板材・棒材の作製、欠陥制御・品質評価技術、表面処理技術等の実用化部材への技術確立)

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
木村 久道	東北大学金属 材料研究所	准教授	金属ガラス板材の 大量作製技術	2005.4～2006.3
阿部 克博	東北大学金属 材料研究所	JST 技術補助員	金属ガラス板材の 大量作製技術	2005.4～2006.3
鹿又 襲治	東北大学金属 材料研究所	技術補佐員	金属ガラス板材の 大量作製技術	2005.4～2006.3
吉井 勇	東北大学金属 材料研究所	技術補佐員	金属ガラス板材の 大量作製技術	2005.4～2006.3
高橋 利次	東北大学金属 材料研究所	技術補佐員	金属ガラス板材の 大量作製技術	2005.4～2006.3

評価基盤整備グループ(平成 18 年度 2006.4～2007.9)

(金属ガラスの実用化研究および作製技術の開発)

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
木村 久道	東北大学金属 材料研究所	准教授	金属ガラスの実用化	2006.4～2007.9

その他

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
-----	-----	-----	------	------

三浦 晴子	JST	事務員	-	2003.2 ~ 2007.9
-------	-----	-----	---	-----------------

5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Ho Sou Chen 台湾大学 客員教授	金属ガラスに関する 実験検討	東北大学 金属材料研究所	2006.10.18 ~ 2006.11.16
盧 秦奐 国立安東大学 高等材料工学 教授	「金属ガラス」構造 緩和に関する研究	東北大学 金属材料研究所	2005.7.1 ~ 2005.7.31
荒田 吉明 大阪大学先端科学技術共同研究 センター 技術アドバイザー	固体内核融合に 関する実験研究	大阪大学	2003.5.6-5.15
張 月嫦 上海交通大学 教授	固体内核融合に 関する実験研究	大阪大学	2004.7.7-10.5 2005.8.1-10.29
K.V. Rao スウェーデン王立工科大学 所長	軟磁性材料開発に 関する検討	東北大学 金属材料研究所	2004.8.1-8.27
大村 彰 大阪大学先端科学技術共同研究 センター 技術アドバイザー	固体内核融合に 関する実験研究	大阪大学	2003.5.6-5.9

6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内誌 4件、国際誌 119件)

2002年度

- 1)A. Inoue and W. Zhang: Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of Cu-Zr-Al Bulk Glassy Alloys, Mater. Trans., **43** (2002), 2921-2925.
- 2)W. Zhang and A. Inoue: Effects of Ti on the thermal stability and glass-formation ability of Ni-Nb glassy alloy, Mater. Trans., **43** (2002), 2342-2345.
- 3)B.L. Shen, H.M. Kimura and A. Inoue: Thermal Stability and Soft Magnetic Properties of Fe-Co-Ga-P-C-B Alloys with High Glass-Forming Ability, Journal Japan Powder and Powder Metallurgy, **49** (2002), 1113-1118.

2003年度

- 4)W. Zhang and A. Inoue: Formation and mechanical properties of Ni-Based Ni-Nb-Ti-Hf Bulk Glassy Alloys, Script. Mater., **48** (2003), 641-645.
- 5)A. Isihara, W. Zhang and A. Inoue: Synthesis and Hard Magnetic Properties by Uniaxial Hot-Pressing of Fe-Co-Nd-Dy-B Glassy Powders, J. Japan Powder and Powder Metallurgy, **50** (2003), 50-57.
- 6)C.L.Qin, K. Asami, T. Zhang, W. Zhang and A. Inoue: Corrosion Behavior of Cu-Zr-Ti-Nb Bulk Glassy Alloys, Mater. Trans., **44** (2003), 749-753.

- 7) A. Inoue and W. Zhang: Formation and Mechanical Properties of Cu-Hf-Al Bulk Glassy Alloys with a Large Supercooled Liquid Region of Over 90 K, *J. Mater. Res.*, **18** (2003), 1435-1440.
- 8) Y. Chen, T. Zhang, W. Zhang, A. Inoue and D. Ping: Nanostructured bulk glassy $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ alloy with high strength and good ductility in cast state, *Trans. Nonf. Metal. Societ. China.*, **13**(2003), 1025-1029.
- 9) B.L. Shen and A. Inoue: Effect of Ga Addition on the Glass-forming Ability of Fe-based Bulk Glassy Alloy, *J. Mater. Sci, Lett.*, **22** (2003), 857-859.
- 10) A. Inoue, B.L. Shen, A.R. Yavari and A.L. Greer: Mechanical Properties of Fe-Based Bulk Glassy Alloys in Fe-B-Si-Nb and Fe-Ga-P-C-B-Si Systems, *J. Mater. Res.*, **18** (2003), 1487-1492.
- 11) B.L. Shen and A. Inoue: Glass Transition Behavior and Mechanical Properties of Ni-Si-B-based Glassy Alloys, *Mater. Trans.*, **44** (2003), 1425-1428.
- 12) A. Mitra, H.Y. Kim, B.L. Shen, N. Nishiyama and A. Inoue: Crystallization and High Temperature Magnetic Properties of $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_{12}\text{Zr}_9\text{Si}_4\text{B}_{4.5}$ and $\text{Fe}_{62}\text{Co}_{9.5}\text{Ga}_{3.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ Amorphous Alloys, *Mater. Trans.*, **44** (2003), 1562-1565.
- 13) B.L. Shen and A. Inoue: Fabrication of Large Size Fe-Based Glassy Cores with Good Soft Magnetic Properties by Spark Plasma Sintering, *J. Mater. Res.*, **18** (2003), 2115-2121.
- 14) Z. Bian, T. Zhang, W. Zhang and A. Inoue: A new soft Magnetic Bulk Metallic Glass with Dual glass phases, *Mater. Trans.*, **44** (2003), 2410-2413.
- 15) W. Zhang and A. Inoue: Thermal stability and mechanical properties of Cu-Hf-Al base glassy alloys with a large supercooled liquid region of over 100 K, *Mater. Trans.*, **44** (2003), 2346-2349.
- 16) W. Zhang and A. Inoue: Thermal Stability and mechanical properties of Cu-Based $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45-x}\text{Hf}_x\text{Al}_5$ Bulk Glassy Alloys, *Mater. Trans.*, **44** (2003), 2220-2223.
- 17) A. Inoue and W. Zhang: Bulk Glassy Cu-based Alloys with a Large Supercooled Liquid Region of 110 K, *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003), 2351-2353.
- 18) C.L. Qin, K. Asami, T. Zhang, W. Zhang and A. Inoue: Thermal stability and Corrosion Behavior of Cu-Hf-Ti-TM (TM = Nb, Ta) Bulk Glassy Alloys, *Mater. Trans.*, **44** (2003), 1042-1045.
- 19) A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka and D. V. Louzguine: New Cu- and Ni-based Bulk Glassy Alloys with High Strength of 2500 to 3000 MPa, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials.*, **15-16** (2003), 3-10.
- 20) M. Sherif El-Eskandarany, W. Zhang and A. Inoue: Mechanically Induced crystalline-Glassy phase transformations of Mechanically Alloyed $\text{Ta}_{55}\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{15}$ New Multicomponent Alloy Powders, *J. Alloys and Compounds.*, **350** (2003), 222-231.
- 21) M. Sherif El-Eskandarany, W. Zhang and A. Inoue: Glass Formation Ability and Magnetic Properties of Mechanically Solid-State Reacted $\text{Co}_{100-x}\text{Ti}_x$ Alloy Powders, *J. Alloys and Compounds.*, **350** (2003), 232-245.
- 22) B.L. Shen and A. Inoue: Fe-Based Glassy Magnetic Cores Prepared by Spark Plasma Sintering Glassy Alloy Powders, *粉体および粉末冶金*, **50** (2003), 680-686.

- 23)A. Mitra, H.Y. Kim, D.V. Louzguine, N. Nishiyama, B.L. Shen and A. Inoue: Magnetic Properties of Melt-spun and Annealed $\text{Fe}_{62}\text{Co}_{9.5}\text{Gd}_{3.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ Alloy, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **36** (2003), 2234-2238.
- 24)A. Inoue, B.L. Shen, H. Koshiba, H. Kato and A.R. Yavari: Cobalt-Based Bulk Glassy Alloy with Ultrahigh Strength and Soft Magnetic Properties, *Nature Mater.*, **2** (2003), 661-663.
- 25)A. Inoue and B.L. Shen: Soft Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-Co-B-Si-Nb-Cu Alloys in Ribbon and Bulk Forms, *J. Mater. Res.*, **18** (2003), 2799-2806.
- 26)S. Yamaura, H.M. Kimura and A. Inoue: Hydrogen Absorption of Oxide Composite Materials Prepared from Melt-Spun Zr-Pd-Ni Alloys, *Mater. Trans.*, **44** (2003), 696-699.

2004 年度

- 27)A. Inoue, W. Zhang and J. Saida: Synthesis and Fundamental Properties of Cu-Based Bulk Glassy Alloys in Binary and Multi-component Systems, *Mater. Trans.*, **45** (2004), 1153-1162.
- 28)C.L.Qin, W. Zhang, H.M. Kimura, K. Asami, and A. Inoue: New Cu-Zr-Al-Nb Glassy Alloy with High corrosion resistance, *Mater. Trans.*, **45** (2004), 1958-1961.
- 29)W. Zhang and A. Inoue: Formation and Mechanical Properties of New Cu-Based Bulk Glassy Alloys with Large Supercooled Liquid Region, *Mater. Trans.*, **45** (2004), 1210-1213.
- 30)A. Inoue and W. Zhang: Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of Cu-Zr and Cu-Hf Binary Glassy Alloy Rods, *Mater. Trans.*, **45** (2004), 584-587.
- 31)W. Zhang and A. Inoue: Formation and mechanical properties of Cu-based Cu-Zr-Ga bulk glassy alloys, *Mater. Trans.*, **45** (2004), 532-535.
- 32)P. Sharma, A. Gupta, F. J. Owens, A. Inoue and K.V. Rao: Room temperature spintronic material-Mn doped ZnO- revisited, *J. Magn. Magn. Mater.*, **282** (2004), 115-121.
- 33)D. Loison, C.L. Qin, K.D. Schotte and X.F. Jin: Canonical local algorithms for spin systems: heat bath and hasting's methods, *Eur. Phys. J.*, **B41** (2004), 395-412.
- 34)C.L.Qin, W. Zhang, H.M. Kimura and A. Inoue: Excellent mechanical properties of Cu-Hf-Ti-Ta bulk glassy alloys containing in-situ dendrite Ta-based bcc phase, *Mater. Trans.*, **45** (2004), 2936-2940.
- 35)K. Asami, C.L.Qin, T. Zhang and A. Inoue: Effect of additional elements on the corrosion behavior of a Cu-Zr-Ti bulk metallic glass, *Mater. Sci. Eng.*, **A375-377** (2004), 235-239.
- 36)W. Zhang, D.V. Louzguine and A. Inoue: Synthesis and Magnetic Properties of Fe-Pt-B Nanocomposite Permanent Magnets with Low Pt Concentrations, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004), 4998-5000.
- 37)Z. Bian, J. Ahmad, W. Zhang and A. Inoue: In situ Formed $(\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{93}\text{Nb}_7$ Bulk Metallic Glass Composites, *Mater. Trans.*, **45** (2004), 2346-2350.
- 38)D. V. Louzguine, H. Kato, L. V. Louzguina and A. Inoue: High-strength binary Ti-Fe bulk alloys with enhanced ductility, *J. Mater. Res.*, **19** (2004), 3600-3606.
- 39)A. Inoue, B.L. Shen and H.M. Kimura: Fundamental Properties and Applications of Fe-based Bulk Glassy Alloys, *J. Metastable Nanocryst. Mater.*, **20-21** (2004), 3-12.
- 40)A. Inoue and B.L. Shen: New Fe-Based Bulk Glassy Alloys with High Saturated

- Magnetic Flux Density of 1.4 to 1.5 Tesla, *Mater. Sci. Eng.*, **A375-377** (2004), 302-306.
- 41) B.L. Shen, A. Inoue, H.M. Kimura, M. Omori and A. Okubo: Bulk Glassy $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ Soft-Magnetic Cores Produced by Spark-Plasma Sintering Method, *Mater. Sci. Eng.*, **A375-377** (2004), 666-670.
- 42) A. Mitra, H.Y. Kim, D.V. Louzguine, N. Nishiyama, B.L. Shen and A. Inoue: Structure and Magnetic Properties of Amorphous and Nanocrystalline $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_9\text{Al}_2\text{Si}_4\text{B}_{4.5}$ Alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, **278** (2004), 299-305.
- 43) S.S. Wu, B.L. Shen and A. Inoue: Preparation and Properties Study of Bulk $\text{Fe}_{75.5}\text{Ga}_3\text{P}_{10.5}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_3$ Metallic Glass Ring by Copper Mold Casting, *Intermetallics.*, **12** (2004), 1261-1264.
- 44) B.L. Shen and A. Inoue: Soft Magnetic Properties of Bulk Nanocrystalline Fe-Co-B-Si-Nb-Cu Alloy with High Saturated Magnetization of 1.35 T, *J. Mater. Res.*, **19** (2004), 2549-2552.
- 45) A. Inoue, B.L. Shen, H. Koshiba, H. Kato and A.R. Yavari: Ultra-high Strength above 5000 MPa and Soft Magnetic Properties of Co-Fe-Ta-B Bulk Glassy Alloys, *Acta Mater.*, **52** (2004), 1631-1637.
- 46) A. Inoue, B.L. Shen and C.T. Chang: Super-high Strength of Over 4000 MPa for Fe-based Bulk Glassy Alloys in $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ System, *Acta Mater.*, **52** (2004), 4093-4099.
- 47) B.L. Shen, A. Inoue and C.T. Chang: Superhigh Strength and Good Soft-magnetic Properties of (Fe,Co)-B-Si-Nb Bulk Glassy Alloys with High Glass-forming Ability, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004), 4911-4913.
- 48) A. Inoue and B.L. Shen: A New Fe-based Bulk Glassy Alloy with Outstanding Mechanical Properties, *Adv. Mater.*, **16** (2004), 2189-2192.
- 2005 年度**
- 49) B.L. Shen and A. Inoue: (Fe,Co,Ni)-B-Si-Nb Bulk Glassy Alloy with Super-high Strength and Some Ductility, *J. Mater. Res.*, **20** (2005), 1-5.
- 50) B.L. Shen, H.M. Kimura and A. Inoue: Fabrication of Fe-Based Glassy Cores with High Saturation Magnetization and Good Soft Magnetic Properties by Spark Plasma Sintering, *Mater. Sci. Forum.*, **475-479** (2005), 3397-3400.
- 51) R. Sharma, S. Lamba, S. Annapoorni, P. Sharma and A. Inoue: Composition dependent magnetic properties of iron oxide - polyaniline nanoclusters, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005), 014311-1--014311-6.
- 52) P. Sharma, W. Zhang, K. Amiya, H.M. Kimura and A. Inoue: Nanoscale patterning of Zr-Al-Cu-Ni metallic glass thin films deposited by magnetron sputtering, *J. Nanosci and Nanotech.*, **5** (2005), 416-420.
- 53) M.H.F. Sluiter, Y. Kawazoe, P. Sharma, A. Inoue, A.R. Raju, C. Rout and U.V. Waghmare: First-principles based design and experimental evidence for a ZnO-based ferromagnet at room temperature, *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005), 187204-1--187204-4.
- 54) G. Yuan, C.L. Qin and A. Inoue: Mg-based bulk glassy alloys with high strength above 900 MPa and plastic strain, *J. Mater. Res.*, **20** (2005), 394-400.
- 55) Z. Bian, H. Kato, C.L. Qin, W. Zhang and A. Inoue: Cu-Hf-Ti-Ag-Ta bulk metallic glass

- composites and their properties, *Acta Mater.*, **53** (2005), 2037-2048.
- 56) C.L. Qin, W. Zhang, H. Nakata, H.M. Kimura, K. Asami and A. Inoue: Effect of Tantalum on Corrosion Resistance of Ni-Nb(-Ta)-Ti-Zr Glassy Alloys at High Temperature, *Mater. Trans.*, **46** (2005), 858-862.
- 57) P. Sharma, W. Zhang, K. Amiya, H.M. Kimura and A. Inoue: Nanoscale Patterning Zr-Al-Cu-Ni Metallic Glass Thin Films by Magnetron Sputtering, *J. Nanosci. Nanotech.*, **5** (2005), 416-420.
- 58) Z. Bian, H. Kato, C.L. Qin, W. Zhang and A. Inoue: Cu-Hf-Ti-Ag-Ta bulk metallic glass composites and their properties, *Acta Mater.*, **53** (2005), 2037-2048.
- 59) M. Sherif El-Eskandarany, S. Ishihara, W. Zhang and A. Inoue: Fabrication and Characterizations of New Glassy $\text{Co}_{71}\text{Ti}_{24}\text{B}_5$ Alloy Powders and Subsequent Hot Pressing into a Fully Dense Bulk Glass, *Metall. Mater. Trans.*, **36** (2005), 141-147.
- 60) D. V. Louzguine, L. V. Louzguina, H. Kato and A. Inoue: Investigation of Ti-Fe-Co bulk alloys with high strength and enhanced ductility, *Acta Mater.*, **53** (2005), 2009-2017.
- 61) S. Yamaura, T. Yamamoto, H.M. Kimura and A. Inoue: Electrical resistance change due to hydrogenation of Pd and Pd - Ni Thin films immersed in hydrogen-dissolved water, *Mater. Trans.*, **46** (2005), 1687-1691.
- 62) S. Kumar, P. Sharma and K. Sreenivas: Low-intensity ultraviolet light detector using surface acoustic wave oscillator based on ZnO/LiNbO₃ bilayer structure, *Semiconduc. Sci. Tech.*, **20** (2005), 27.
- 63) B.L. Shen, C.T. Chang and A. Inoue: (Fe,Co)-B-Si-Nb Bulk Glassy Alloys with High Glass-forming Ability and Super-high Strength, *J. Metastable Nanocryst. Mater.*, **24-25** (2005), 673-676.
- 64) B.L. Shen and A. Inoue: Enhancement of the Fracture Strength and Glass-forming Ability of CoFeTaB Bulk Glassy Alloy, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **17** (2005), 5647-5653.
- 65) M. Akiba, B.L. Shen and A. Inoue: Bulk Glassy Fe-Mo-Ga-P-C-B-Si Alloys with High Glass-forming Ability and Good Soft-magnetic Properties, *Mater. Trans.*, **46** (2005), 2773-2776.
- 66) C.L. Qin, W. Zhang, K. Asami and A. Inoue: Glass formation, corrosion behavior and mechanical properties of bulk glassy Cu-Hf-Ti-Nb Alloys, *Acta Mater.*, **53** (2005), 3903-3911.
- 67) C.L. Qin, W. Zhang, K. Asami, H.M. Kimura and A. Inoue: Cu-Hf-Ti-(Mo, Nb, Ta) bulk glassy alloys with high corrosion resistance and high Strength, *J. Metastable and Nanocryst. Mater.*, **24-25** (2005), 355-358.
- 68) A. Inoue and W. Zhang: Nanocrystalline Fe-Pt-B Base Hard Magnets with High Coercive Force Obtained from Amorphous Precursor, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005), 10H 308 (3 pages).
- 69) L.V. Louzguina, D.V. Louzguine, H. Kato and A. Inoue: Ultra-strong and ductile hypereutectic Ti-based bulk alloys, *J. Metastable and Nanocryst. Mater.*, **24-25** (2005), 265-268.
- 70) A. Kawashima, H. Kurishita, H.M. Kimura, T. Zhang and A. Inoue: Fracture Toughness of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{30}$ Bulk Metallic Glass by 3-Point Bend Testing, *Mater. Trans.*, **46** (2005),

1725-1732.

2006 年度

- 71)W. Zhang, K. Yubuta, P. Sharma and A. Inoue: Synthesis of Fe-Pt-B Nanocomposite Magnets with High Coercivity by Rapid Solidification, *J. Appl. Phys.*, **99**, **914** (2006), 08E914-1-08E914-3.
- 72)P. Sharma, H.M. Kimura, A. Inoue, E. Arenholz and J.H. Guo: Temperature and thickness driven spin-reorientation transition in amorphous Co-Fe-Ta-B thin films, *Phys. Rev.*, **B73** (2006), 052401-1-052401-4.
- 73)W. Zhang, P. Sharma, K.S. Shin, D.V. Louzguine and A. Inoue: New type of γ_1 -FePt/Fe₂B exchange-coupled spring magnet obtained from Fe_{56.25}Pt_{18.75}B₂₅ amorphous alloy, *Scripta Mater.*, **54** (2006), 431-435.
- 74)C.T. Chang, B.L. Shen and A. Inoue: Co-Fe-B-Si-Nb Bulk Glassy Alloys with Superhigh Strength and Extremely Low Magnetostriction, *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006), 011901-1--011901-3.
- 75)B.L. Shen, M. Akiba and A. Inoue: Excellent Soft-ferromagnetic Bulk Glassy Alloys with High Saturation Magnetization, *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006), 131907-1--131907-3.
- 76)B.L. Shen, M. Akiba and A. Inoue: Effects of Si and Mo Additions on Glass-firming in FeGaPCB Bulk Glassy alloys with High Saturation Magnetization, *Phys. Rev. B.*, **73** (2006), 104204-1--104204-6.
- 77)C.L.Qin, W. Zhang, K. Asami, H.M. Kimura and A. Inoue: A novel Cu-based BMG composite with high corrosion resistance and excellent Mechanical Properties, *Acta Mater.*, **54** (2006), 3713-3719.
- 78)W. Zhang, and A. Inoue: High glass-forming ability and good mechanical properties of new bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ag ternary system, *J. Mater. Res.*, **21** (2006), 234-241.
- 79)W. Zhang, Y. Long, M. Imafuku, X. Wang and A. Inoue: Thermal Stability and Magnetic Properties of (Fe,Co)-RE-B Bulk Glassy Alloys, *J. Metastable and Nanocryst Mater.*, **24-25** (2005), 117-120.
- 80)D.V. Louzguine, W. Zhang, and A. Inoue: Nanoscale precipitates and phase transformations in a rapidly-solidified Fe-Pt-B amorphous Alloy, *J. Alloys and Compounds.*, **402** (2005), 78-82.
- 81)A. Inoue, W. Zhang, T. Tsurui, A. R. Yavari and A.L. Greer: Unusual room-temperature compressive plasticity in nanocrystal-toughened bulk copper-zirconium glass, *Phil. Mag. Lett.*, **85** (2005), 221-229.
- 82)A. Inoue, W. Zhang, T. Tsurui, and D.V. Louzguine: Formation, Crystallized Structure and Magnetic Properties of Fe-Pt-B Amorphous Alloys, *Mater. Trans.*, **46** (2005), 891-894.
- 83)L.V. Louzguina, D.V. Louzguine and A. Inoue: Influences of additional alloying elements (V, Ni, Cu, Sn, B) on structure and mechanical properties of high-strength hypereutectic Ti-Fe-Co bulk alloys, *Intermetallics.*, **14** (2006), 255-259.
- 84)P. Sharma, H.M. Kimura and A. Inoue: Observation of unusual magnetic behavior: spin reorientation transition in thick Co-Fe-Ta-B glassy films, *J. Appl Phys.*, **100** (2006), 083902-1--083902-10.

- 85)A. Inoue, B.L. Shen and A. Takeuchi: Developments and Applications of Bulk Glassy Alloys in Late Transition Metal Base System, *Mater. Trans.*, **47** (2006), 1275-1285.
- 86)B.L. Shen, C.T. Chang and A. Inoue: Ni-based Bulk Glassy Alloys with Superhigh Strength of 3800 MPa in Ni-Fe-B-Si-Nb System, *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006), 201903-1--201903-3.
- 87)B.L. Shen, C.T. Chang, T. Kubota and A. Inoue: Superhigh Strength and Excellent Soft-magnetic Properties of $[(Co_{1-x}Fe_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ Bulk Glassy Alloys, *J. Appl. Phys.*, **100** (2006), 013515-1--013515-5.
- 88)C.T. Chang, B.L. Shen and A. Inoue: FeNi-based Bulk Glassy Alloys with Superhigh Mechanical Strength and Excellent Soft-magnetic Properties, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006), 051912-1--051912-3.
- 89)B.L. Shen, M. Akiba and A. Inoue: Effect of Cr Addition on the Glass-forming Ability, Magnetic Properties and Corrosion Resistance in FeMoGaPCBSi Bulk Glassy Alloys, *J. Appl. Phys.*, **100** (2006), 043523-1--043523-5.
- 90)B.L. Shen, H. Men and A. Inoue: Fe-based Bulk Glassy Alloy Composite Containing in situ Formed α -(Fe,Co) and $(Fe,Co)_{23}B_6$ Microcrystalline Grains, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006), 101915-1--101915-3.
- 91)A. Inoue, B.L. Shen and C.T. Chang: Fe- and Co-based Bulk Glassy Alloys with Ultrahigh Strength of Over 4000 MPa, *Intermetallics.*, **14** (2006), 936-944.
- 92)Z.F. Zhang, H. Zhang, B.L. Shen, A. Inoue and J. Eckert: Shear Fracture and Fragmentation Mechanisms of Bulk Metallic Glasses, *Phil. Mag. Lett.*, **86** (2006), 643-650.
- 93)Z.L. Long, B.L. Shen, Y. Shao, C.T. Chang, Y.Q. Zeng and A. Inoue: Corrosion Behavior of $[(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ Bulk Glassy Alloy in Sulphuric Acid Solutions, *Mater. Trans.*, **47** (2006), 2566-2570.
- 94)A. Inoue, B.L. Shen and A. Takeuchi: Fabrication, Properties and Applications of Bulk Glassy Alloys in Late Transition Metal Base System, *Mater. Sci. Eng.*, **A441** (2006), 18-25.
- 95)Z.F. Zhang, F.F. Wu, W. Gao, J. Tan, Z.G. Wang, M. Stoica, J. Das, J. Eckert, B.L. Shen and A. Inoue: Wavy Cleavage Fracture of Bulk Metallic Glass, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006), 251917-1--251917-3.
- 96)T. Takahashi, M. Kawabata, T. Kai, H.M. Kimura and A. Inoue: Preparation of Highly Active Methanol Steam Reforming Catalysts from Glassy Cu-Zr Alloys with Small Amount of Noble Metals, *Mater. Trans.*, **47** (2006), 2081-2083.
- 97)I. Seki, K. Wakoh, A. Kawashima, H.M. Kimura and A. Inoue: Preparation of a Wide $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ Metallic Glass Sheet by a Twin-Roller Type Casting Method and Its Mechanical Properties, *Mater. Trans.*, **47** (2006), 1926-1929.
- 98)木村 久道、井上 明久：金属ガラスの最適製造プロセスの開発および得られた金属ガラスの性質、粉体および粉末冶金., **53** (2006), 79-84.

2007年度

- 99)P. Sharma, N. Kaushik, H.M. Kimura, Y. Saotome and A. Inoue: Nano-fabrication with metallic glass - an exotic material for nano-electromechanical systems, *Nanotechnology.*, **18** (2007), 035302-1--035302-6.
- 100)P. Sharma, H.M. Kimura and A. Inoue: Tailoring the magnetic properties of mechanically hardest Co-Fe-Ta-B glassy thin films, *J. Appl Phys.*, **101** (2007), 09N502-1--09N502-3.
- 101)W. Zhang, K. Yubuta, P. Sharma, A. Makino and A. Inoue: Influence of quenching rate on the microstructure and magnetic properties of melt-spun L1₀-FePt/Fe₂B nanocomposite Magnets, *J. Appl Phys.*, **101** (2007), 09K518-1--09K518-3.
- 102)P. Sharma, J. Waki, N. Kaushik, D.V. Louzguine, H.M. Kimura and A. Inoue: High coercivity characteristics of FePtB exchange-coupled nano-composite thick film spring magnets produced by Sputtering, *Acta Mater.*, **55** (2007)4203-4212.
- 103)B.L. Shen, C.T. Chang and A. Inoue: Formation, Ductile Deformation Behavior and Soft-magnetic Properties of (Fe,Co,Ni)-B-Si-Nb Bulk Glassy Alloys, *Intermetallics.*, **15** (2007), 9-16.
- 104)沈 宝龍、秋葉 正博、井上 明久: FeMoGaPCBSi バルクガラス合金の作製と軟磁気特性、*日本金属学会誌.*, **71** (2007), 326-329.
- 105)C.L.Qin, W. Zhang, K. Amiya, K. Asami and A. Inoue: Mechanical properties and corrosion behavior of (Cu_{0.6}Hf_{0.25}Ti_{0.15})₉₀Nb₁₀ bulk metallic glass composites, *Mater. Sci. Eng. A.*, **449-451** (2007), 230-234.
- 106)W. Zhang, C.L.Qin and A. Inoue: Effects of additional noble elements on the thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk glassy alloys, *Mater. Sci. Eng. A.*, **449-451** (2007), 631-635.
- 107)C.L.Qin, J.J. Oak, N. Ohtsu, K. Asami and A. Inoue: XPS study on the surface films of a newly designed Ni-free Ti-based bulk metallic glass, *Acta Mater.*, **55** (2007), 2057-2063.
- 108)C.L.Qin, W. Zhang, K. Asami, H.M. Kimura and A. Inoue: Influence of alloying elements Ni and Nb on thermal stability and corrosion resistance of Cu-based bulk metallic glasses, *J. Mater. Res.*, **22** (2007), 1710-1717.
- 109)H. Guo, A. Gupta, P. Sharma, K.V. Rao, M.A. Marcus, C.L. Dong, J.M.O. Guillen, S.M. Butorin, M. Mattesini, P.A. Glans, K.E. Smith, C.L. Chang, and R. Ahuja: X-ray spectroscopic study of the charge state and local ordering of room-temperature ferromagnetic Mn doped ZnO, *J. Phys: Condensed Matter.*, **19** (2007), 172202-1--172202-7..
- 110)A. Inoue, B.L. Shen and A. Takeuchi: Syntheses and Applications of Fe-, Co-, Ni- and Cu-based Bulk Glassy Alloys, *Mater. Sci. Forum*, **539-543** (2007), 92-99.
- 111)B.L. Shen and A. Inoue: Formation, Mechanical and Magnetic Properties of (Fe,Co)-B-Si-Nb Bulk Glassy Alloys, *Mater. Sci. Forum*, **539-543** (2007), 2082-2087.
- 112)C.T. Chang, B.L. Shen and A. Inoue: Synthesis of Bulk Glassy Alloys in (Fe,Co,Ni)-B-Si-Nb System, *Mater. Sci. Eng. A*, **449-451** (2007), 239-242.
- 113)B.L. Shen, M. Akiba and A. Inoue: Enhancement of Glass-forming Ability of FeGaPCB Bulk Glassy Alloys with High Saturation Magnetization, *Intermetallics*, **15** (2007), 655-658.

- 114) B.L. Shen, Y.J. Zhou, C.T. Chang and A. Inoue: Effect of B to Si Concentration Ratio on Glass-forming Ability and Soft-magnetic Properties in $(\text{Co}_{0.705}\text{Fe}_{0.045}\text{B}_{0.25-x}\text{Si}_x)_{96}\text{Nb}_4$ Glassy Alloys, *J. Appl. Phys.*, **101** (2007), 09N101--09N101-3.
- 115) B.L. Shen, C.T. Chang, Z.F. Zhang and A. Inoue: Enhancement of Glass-forming Ability of FeCoNiBSiNb Bulk Glassy Alloys with Superhigh Strength and Good Soft-magnetic Properties, *J. Appl. Phys.*, **102** (2007), 023515--023515-7.
- 116) B.L. Shen, S.J. Pang, T. Zhang, H.M. Kimura and A. Inoue: Corrosion Properties of $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ Bulk Glassy Alloy, *J. Alloys Compds.*, (2007) in press.
- 117) W. Zhang, K. Arai, J. Qiang, C.L. Qin, F. Jia, A. Inoue: Synthesis of New Ni-Ta-Based Bulk Glassy Alloy with High Fracture Strength of over 3000 Mpa, *Mater. Sci. Forum.*, **561-565** (2007), 1421-1424.
- 118) G.Q. Zhang, Q.K. Jiang, X.P. Nie, L.Y. Chen, L.N. Wang, M. Shao, X.D. Wang, Y.G. Liu, H.S. Xie, C.L. Qin, A. Inoue, Y.W. Wang and J.Z. Jiang: Tension and stress relaxation behavior of a La-based bulk metallic glass, *J. Mater. Res.*, **22** (2007), 3303-3308.
- 119) Q.K. Jiang, C.L. Qin, K. Amiya, S. Nagata, A. Inoue, R.T. Zheng, G.A. Cheng, X.P. Nie and J.Z. Jiang: Enhancement of corrosion resistance in bulk metallic glass by ion implantation, *Intermetallics.*, **16** (2007), 225-229.
- 120) C.L. Qin, W. Zhang, Q.S. Zhang, K. Asami and A. Inoue: Structural and chemical characteristics of the surface films formed on newly developed Cu-Zr-Ag-Al bulk metallic glasses, *J. Mater. Res.*, (2007) Accepted.
- 121) W. Zhang, Q. Zhang, C.L. Qin and A. Inoue: Synthesis and properties of Cu-Zr-Ag-Al glassy alloys with high glass-forming ability, *Mater. Sci. Eng. B.*, **148** (2007), 92-96.
- 122) W. Zhang, K. Arai, C.L. Qin, F. Jia and A. Inoue: Formation and properties of new Ni-Ta-based bulk glassy alloys with large supercooled liquid region, *Mater. Sci. Eng. A.*, (2007) in press.
- 123) C.L. Qin, W. Zhang, Q.S. Zhang, K. Asami and A. Inoue: Electrochemical properties and surface analysis of Cu-Zr-Ag-Al-Nb bulk metallic glasses, *J. Alloys Compd.*, (2007) Submitted.

(2) その他の著作物 (総説、書籍などを記載してください。)

- 1) 井上 明久: 金属ガラスが「新金属文明」の幕を開く (雑誌ニュートン 2005年11月)
- 2) B.L. Shen and A. Inoue: Developments of Fe Family Bulk Glassy Alloys with Outstanding Mechanical and Soft-Magnetic Properties, *The World of the Bulk Metallic Glasses*, Ed.: C. Fan, Research Sighpost, 2007, pp. 113-140. (Invited review paper)
- 3) A. Inoue, B.L. Shen and N. Nishiyama: Developments and Applications of Late Transition Metal Bulk Metallic Glasses, *Bulk Metallic Glasses*, Eds.: Peter K. Liaw and Michael Miller, Springer, Norwell, 2007, pp. 1-25. (Invited review paper)
- 4) 沈 宝龍: ナノ結晶軟磁性バルク合金、ナノメタルの最新技術と応用開発(井上明久編) シーエムシー出版、(2003), pp. 14-19.

(3)学会発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

招待講演 (国内会議 6件、国際会議 14件)

- 1)P. Sharma: Room temperature Spintronic Material - Zinc Oxide Revisited (ISAMT'03, 2003年11月13日-2003年11月16日, 台北, Taiwan)
- 2)A. Inoue: Nanocrystalline Fe-Pt-B Base Hard Magnets with High Coercive Force Obtained from Amorphous Precursor, (MMM2004, 2004年11月8日, アメリカ) 口頭(招待・特別)
- 3)P. Sharma: ZnO thin films - application to UV detectors, SAW and Spintronic devices Department of Nano-Material Systems, (群馬大学, 2004年11月16日, 群馬)
- 4)A. Inoue: Alloy Search of Bulk Glassy Alloys with Good Engineering Properties, (日本金属学会 2004年秋期(第135回)大会, 2004年9月28日) 口頭(基調)
- 5)張偉: Fe基バルクガラス合金の開発および磁気的性質の研究、大連理工大学、2004年3月、中国) 口頭(招待)
- 6)A. Inoue: Fe-and Co-ased Bulk Glassy Alloys with Ultrahigh Strength of 4000 to 5500 MPa, (BMGIV, 2005年5月3日, アメリカ, Tennessee) 口頭(招待・特別)
- 7)A. Inoue: Bulk Glassy Alloys and Porous Glassy Alloys for Biomedical Applications, (ISMANAM2005, 2005年7月4日, パリ) 口頭(招待・特別)
- 8)A. Inoue: Structural Relaxation Behavior of Zr- and Pd-Based Bulk Glassy Alloys, (5th IDMRCS, 2005年7月8日, フランス) 口頭(招待・特別)
- 9)A. Inoue: Fabrication, Properties and Applications of Bulk Glassy Alloys in Late Transition Metal Base System, (RQ12, 2005年8月22日, 済州島, 韓国) 口頭(招待・特別)
- 10)A. Inoue: Nanoscale Structure-Controlled Alloys Fabricated by Stabilization of Supercooled Liquid, (ICIFMS-14, 2005年9月5日, 京都) 口頭(招待・特別)
- 11)A. Inoue: Recent Progress in Bulk Glassy Alloys Achieved with Companies on the Basis of National Research Programs in Japan, (KTH Lecture, 2005年11月18日, ストックホルム、スウェーデン) 口頭(招待・特別)
- 12)B.L. Shen: Formation and Applications of Bulk Glassy Alloys in Late Transition Metal Base System, (AIP2005, 2005年11月16日-18日, 仙台、日本)
- 13)B.L. Shen: Fe-and Co-ased Bulk Glassy Alloys with Ultrahigh Strength of 4000 to 5500 MPa (BMGIV, 2005年5月3日, アメリカ, Tennessee)
- 14)井上明久: バルク金属ガラスの開発と工業化、(科学技術振興機構ジョイントシンポジウム(3), 2005年6月30日, 東京) 口頭(一般)
- 15)B.L. Shen: Fe Family Bulk Glassy Alloys with Outstanding Mechanical and Magnetic Properties, (ECI, 2006年4月23-28日, 中国, 北京)
- 16)B.L. Shen: Formation, Mechanical and Magnetic Properties of (Fe,Co)-B-Si-Nb Bulk Glassy Alloys, (THERMEC, 2006年7月4-8日, カナダ, Vancouver)
- 17)B.L. Shen: Formation, Mechanical and Magnetic Properties of FeBSi-, CoBSi- and NiBSi-based Bulk Glassy Alloys, (2th Japan-Korea Workshop "BMG and Nanocrystalline Materials", 2006年10月27-28日, 韓国, Jeju.)
- 18)B.L. Shen: Effect of B to Si Concentration Ratio on Glass-forming Ability and Soft-magnetic Properties in $(\text{Co}_{0.705}\text{Fe}_{0.045}\text{B}_{0.25-x}\text{Si}_x)_{96}\text{Nb}_4$ Glassy Alloys, (10th

MMM2007 2007 年, 1 月 7-11 日, Baltimore, USA)

19) B.L. Shen: Mechanical Properties of FeCoBSiNbCu Bulk Glassy Alloy Composite, (17th ISOPE, 2007 年 7 月 1-6 日、アメリカ、California)

20) 井上明久: 金属ガラスを社会に広めるために、「金属ガラス」イノベーションフォーラム第 3 回講演会, 2007 年 4 月 20 日、大阪) 口頭 (基調)

口頭発表 (国内会議 61 件、国際会議 37 件)

国内会議

2003 年度

- 1) 張 偉、井上 明久: Cu-Zr-Al 系バルク金属ガラスの熱的安定性と機械的性質、(日本金属学会 2003 年春期 (第 132 回) 大会, 2003 年 3 月 23 日-2003 年 3 月 29 日, 千葉)
- 2) 石原 知、張 偉、木村 久道、大森 守、井上 明久: Fe-Co-Nd-Dy-B ガラス合金粉末の放電プラズマ焼結法による固化材の作製と磁気特性、(日本金属学会 2003 年春期 (第 132 回) 大会, 2003 年 3 月 23 日-2003 年 3 月 29 日, 千葉)
- 3) 張 偉、井上 明久: Cu 基 Cu-Zr-Al バルク金属ガラスの熱的安定性と機械的性質に及ぼす Hf 添加効果、(日本金属学会、2003 年秋期(第 133 回)大会, 2003 年 10 月 11 日 2003 年 10 月 13 日, 札幌)
- 4) 秦 春玲、浅見 勝彦、張 濤、張 偉、井上 明久: Cu-Hf-Ti-Nb バルク金属ガラスの形成、腐食挙動および機械的性質、(日本金属学会、2003 年秋期 (第 133 回) 大会, 2003 年 10 月 11 日 2003 年 10 月 13 日, 札幌)
- 5) 沈 宝龍、井上 明久: Co-Fe-Si-B-Nb バルクガラス合金の作製と軟磁気特性、(日本金属学会、2003 年春期 (第 132 回) 大会, 2003 年 3 月 27 日 2003 年 3 月 29 日, 千葉)
- 6) 常 春涛、沈 宝龍、木村 久道、井上 明久: (Fe, Co, Ni)-Si-B-Nb 金属ガラス合金の熱的安定性と磁気特性、(日本金属学会、2003 年春期(第 132 回)大会, 2003 年 3 月 27 日 2003 年 3 月 29 日, 千葉)
- 7) 沈 宝龍、井上 明久: ナノ結晶 Fe-Co-Si-B-Nb-Cu バルク合金の作成と軟磁気特性、粉体粉末冶金協会平成 15 年度秋季大会、大阪大学 吹田キャンパス (2003 年 11 月)
- 8) 沈 宝龍、網谷 健児、井上 明久: ナノ結晶 Fe-Co-Si-B-Nb-Cu バルク合金の作製と軟磁気特性、(日本金属学会、2003 年秋期 (第 133 回) 大会, 2003 年 10 月 11 日 2003 年 10 月 13 日, 札幌)
- 9) 常 春涛、沈 宝龍、木村 久道、井上 明久: (Fe, Co, Ni)-B-Si-Nb 系ガラス合金の形成能と機械的性質、(日本金属学会、2003 年秋期(第 133 回)大会, 2003 年 10 月 11 日 2003 年 10 月 13 日, 札幌)

2004 年度

- 10) P. Sharma, W. Zhang, K. Amiya, H.M. Kimura and A. Inoue: Deposition of Zr-Al-Cu-Ni metallic glass thin films by sputtering、(日本金属学会 2004 年春期 (第 134 回) 大会, 2004 年 3 月 30 日-2004 年 4 月 1 日, 東京)
- 11) 張 偉、井上 明久: Cu 基 Cu-Hf-Al 系バルクガラス合金の作製、熱的安定性および機械的性質、(日本金属学会、2004 年春期 (第 134 回) 大会, 2004 年 3 月 30 日 2004 年 4 月 1 日, 東京)
- 12) C. Qin, W. Zhang, H. Kimura, K. Asami and A. Inoue: New Cu-Zr-Al-Nb Bulk Glassy Alloys with High Corrosion Resistance、(日本金属学会、2004 年春期 (第 134 回) 大

- 会,2004年3月30日 2004年4月1日,東京)
- 13) Z. Bian, J. Ahmad, W. Zhang and A. Inoue: Microstructure and mechanical properties of in situ Cu-Zr-Ti-Nb bulk metallic glass composites, (日本金属学会、2004年春期(第134回)大会,2004年3月30日 2004年4月1日,東京)
 - 14) S. Parmanand, W. Zhang, H. Kimura, K. Amiya, H. Kato and A. Inoue: Deposition of Zr-Al-Cu-Ni Metallic Glass Thin Films by Sputtering, (日本金属学会、2004年春期(第134回)大会,2004年3月30日 2004年4月1日,東京)
 - 15) 張 偉、井上 明久: 大きな過冷却液体域を有する Cu 基バルクガラス合金の熱的安定性と機械的性質、(日本金属学会 2004年秋期(第135回)大会, 2004年9月28日-2004年9月30日, 秋田)
 - 16) 張偉、龍 毅、井上 明久:(Fe,Co)-RE-B ガラス合金の熱的安定性と磁氣的性質に及ぼす遷移金属の添加効果、(日本金属学会 2004年秋期(第135回)大会, 2004年9月28日-2004年9月30日, 秋田)
 - 17) 井上 明久、沈 宝龍、小柴 寿人、加藤 秀美、A.R Yavari: 5000MPa 以上の超高強度と優れた軟磁気特性を持つ Co-Fe-Ta-B バルク金属ガラス、(日本金属学会、2004年春期(第134回)大会,2004年3月30日 2004年4月1日,東京)
 - 18) 沈 宝龍、井上 明久: Co-Fe-Ta-B-(Mo,Si)バルクガラス合金の作製と機械的性質、(日本金属学会 2004年秋期(第135回)大会, 2004年9月28日-2004年9月30日, 秋田)
 - 19) 沈 宝龍、井上 明久: 優れた機械的性質および軟磁気特性を示す Fe 基バルク金属ガラス、(日本金属学会 2005年春期(第136回)大会, 2005年3月29日-2005年3月31日, 横浜)
 - 20) 沈 宝龍、木村 久道、井上 明久: 放電プラズマ焼結法による Fe-Ga-P-C-B-Si 金属ガラス磁気コアの作製、粉体粉末冶金協会 平成16年度春季大会
 - 21) 沈 宝龍、井上 明久: ナノ結晶 Fe-Co-Si-B-Nb-Cu バルク合金の作製と軟磁気特性(II) (粉体粉末冶金協会 平成16年度秋季大会)
 - 22) 沈 宝龍、秋葉 正博、井上 明久: 高ガラス形成能、高飽和磁化 Fe 基軟磁性バルク金属ガラスの創製、(日本金属学会 2006年秋期(第139回)大会, 2006年9月16日-2006年9月18日, 新潟)
 - 23) C.L. Qin, W. Zhang, H.M. Kimura and A. Inoue: Excellent Mechanical Properties of Cu-Hf-Ti-Ta Bulk Glassy Alloys Containing In-Situ Dendrite Ta-based BCC Phase、(日本金属学会 2004年秋期(第135回)大会, 2004年9月28日-2004年9月30日, 秋田)

2005年度

- 24) C. Qin, W. Zhang, H. Nakata, H.M. Kimura, K. Asami and A. Inoue: Effect of Tantalum on Corrosion Resistance of Ni-Based Glassy Alloys at High Temperature, (日本金属学会 2005年春期(第136回)大会, 2005年3月29日-2005年3月31日, 横浜)
- 25) 張 偉、 D. V. Louzguine、井上 明久: 低Pt濃度の Fe-Pt-B ナノコンポジット磁石の作製と磁氣的性質、(日本金属学会 2005年春期(第136回)大会, 2005年3月29日-2005年3月31日, 横浜)
- 26) 張 偉、 鶴井 隆雄、井上 明久: Fe-Pt-B アモルファス合金の作製、結晶化挙動および磁気特性、(日本金属学会 2005年春期(第136回)大会, 2005年3月29日-2005年3

月 31 日, 横浜)

- 27) 藤田 和孝、張 偉、木村 久道、井上 明久 : Cu 基バルク金属ガラスの疲労強度、(日本金属学会 2005 年春期 (第 136 回) 大会, 2005 年 3 月 29 日-2005 年 3 月 31 日, 横浜)
- 28) 岡崎 浩司、張 偉、井上 明久 : Zr-Cu-Al バルクガラス合金の組織と機械的性質に及ぼす Ta 添加の影響、(日本金属学会 2005 年春期 (第 136 回) 大会, 2005 年 3 月 29 日-2005 年 3 月 31 日, 横浜)
- 29) 岡崎 浩司、張 偉、井上 明久 : Zr-Cu-Al バルクガラス合金の組織と機械的性質に及ぼす Nb 添加の影響、(日本金属学会 2005 年秋期 (第 137 回) 大会, 2005 年 9 月 28 日-2005 年 9 月 30 日, 広島)
- 30) 那須 稔雄、高橋 幸、臼杵 毅、小野寺 陽平、村上 穰、櫻井 雅樹、張 偉、井上 明久、ウエイ シキアン : $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 金属ガラスの変形に伴う原子配列変化の直接観察、(日本金属学会 2005 年秋期 (第 137 回) 大会, 2005 年 9 月 28 日-2005 年 9 月 30 日, 広島)
- 31) C.L. Qin, W. Zhang, K. Asami and A. Inoue: Mechanical properties and corrosion behavior of Cu-Hf-Ti-Nb bulk metallic glass composites, (日本金属学会 2005 年秋期 (第 137 回) 大会, 2005 年 9 月 28 日-2005 年 9 月 30 日, 広島)
- 32) 竹中 佳生, 和田 武, 秦 春玲, 西山 信行, 木村 久道, 井上 明久 : 大寸法 Pd-Pt-Cu-P 系バルク金属ガラスの作製と耐食性、(日本金属学会 2005 年秋期 (第 137 回) 大会, 2005 年 9 月 28 日-2005 年 9 月 30 日, 広島)
- 33) 張 偉, 秦 春玲, 井上 明久 : Cu 基 Cu-Zr-Al-M (M = Pd, Au, Ag) バルクガラス合金の熱的安定性と機械的性質、(日本金属学会 2005 年秋期 (第 137 回) 大会, 2005 年 9 月 28 日-2005 年 9 月 30 日, 広島)
- 34) 山浦 真一、木村 久道、井上 明久 : Pd 合金スパッタ薄膜の溶存水素水中における電気抵抗値変化、(粉体粉末冶金協会平成 17 年度春季大会)
- 35) 川嶋 朝日、山浦 真一、木村 久道、井上 明久 : Ni-Nb-Zr 系金属ガラスの機械的性質におよぼす水素の影響、(日本金属学会 2005 年秋期 (第 137 回) 大会, 2005 年 9 月 28 日-2005 年 9 月 30 日, 広島)
- 36) 川嶋 朝日、栗下 裕明、村上 義弘、木村 久道、井上 明久 : Zr 基金属ガラスの破壊靱性、(材料と環境 2005 (腐食防食協会 2005 年度春期講演大会)

2006 年度

- 37) W. Zhang, K. Yubuta, P. Sharma, A. Inoue and A. Makino: Synthesis and Magnetic Properties of $\text{Ll}_0\text{FePt}/\text{Fe}_2\text{B}$ -type Nanocomposite Magnets with High Coercivity、(日本金属学会 2006 年秋期 (第 139 回) 大会, 2006 年 9 月 16 日-2006 年 9 月 18 日, 新潟)
- 38) J. Waki, P. Sharma, A. Makino and A. Inoue: Effect of Zr and Co on the magnetic properties of high coercivity Fe-Pt-B thin films、(日本金属学会 2006 年秋期 (第 139 回) 大会, 2006 年 9 月 16 日-2006 年 9 月 18 日, 新潟)
- 39) 藤田 和孝、網谷 健児、沈 宝龍、張 偉、木村 久道、井上 明久 : Cu-Hf-Ti バルク金属ガラスの疲労強度、(日本金属学会 2006 年春期 (第 138 回) 大会, 2006 年 3 月 21 日-2006 年 3 月 23 日, 東京)
- 40) 那須 稔雄、佐々木 元克、臼杵 毅、小野寺 陽平、村上 穰、櫻井 雅樹、張 偉、井上 明久、ウエイ シキアン : $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 金属ガラスの引張り変形に伴う原子配列変化の EXAFS による直接観察、(日本金属学会 2006 年春期 (第 138 回) 大会, 2006 年 3 月 21 日-2006 年 3 月 23 日, 東京)

- 41) 松浦 真、今野 一弥、浅田 格、櫻井 雅樹、張 偉、井上 明久：ZrNi および ZrCu 系アモルファス合金の局所構造解析、(日本金属学会 2006 年春期 (第 138 回) 大会, 2006 年 3 月 21 日-2006 年 3 月 23 日, 東京)
- 42) 張 偉、井上 明久：Cu-Zr-Ag 三元系バルク金属ガラスの熱的安定性および機械的性質、(日本金属学会 2006 年春期 (第 138 回) 大会, 2006 年 3 月 21 日-2006 年 3 月 23 日, 東京)
- 43) 賈 非、張 偉、井上 明久：Cu-Zr-Ag バルク金属ガラスの熱的安定性と機械的性質に及ぼす Hf 添加の影響、(日本金属学会 2006 年春期 (第 138 回) 大会, 2006 年 3 月 21 日-2006 年 3 月 23 日, 東京)
- 44) 張 慶生、張 偉、謝 国強、中山 幸仁、木村 久道、井上 明久：Synthesis, Structure and Mechanical Properties of Cu-Zr-Ti Bulk Metallic Glass Matrix In Situ Composites、(日本金属学会 2006 年春期 (第 138 回) 大会, 2006 年 3 月 21 日-2006 年 3 月 23 日, 東京)
- 45) 羌 建兵、張 偉、木村 久道、謝 国強、井上 明久：Formation of Glassy and Icosahedral Phases in the as-cast $(Zr_9Ni_4)_{75}(Al_{1-x}Ti_x)_{25}$ Alloys、(日本金属学会 2006 年春期 (第 138 回) 大会, 2006 年 3 月 21 日-2006 年 3 月 23 日, 東京)
- 46) 新井 克佳、張 偉、井上 明久：Ni-Ta-Ti 系金属ガラスの作製と機械的性質、(日本金属学会 2006 年春期 (第 138 回) 大会, 2006 年 3 月 21 日-2006 年 3 月 23 日, 東京)
- 47) 和氣 隼也、シャルマ パーマナント、コーシック ニーラム、張 偉、井上 明久：Fe-Pt-B ナノコンポジット薄膜磁石の作製と磁氣的性質、(日本金属学会 2006 年春期 (第 138 回) 大会, 2006 年 3 月 21 日-2006 年 3 月 23 日, 東京)
- 48) 謝 国強、D.V. Louzguine、張 慶生、張 偉、井上 明久：ナノ結晶粒子分散型 Cu-Zr-Ti 金属ガラスの電子線照射効果、(日本金属学会 2006 年春期 (第 138 回) 大会, 2006 年 3 月 21 日-2006 年 3 月 23 日, 東京)
- 49) 門 賀、沈 宝龍、井上 明久：Fe-Co-B-Si-Nb-Cu バルク金属ガラス基複合材料の組織と機械的性質に及ぼす Cu 添加量の影響、(日本金属学会 2006 年秋期 (第 139 回) 大会, 2006 年 9 月 16 日-2006 年 9 月 18 日, 新潟)
- 50) 常 春涛、沈 宝龍、井上 明久：Zr を添加した (Fe,Co,Ni) -B-Si-Nb バルクガラス合金の生成と機械的性質、(日本金属学会 2006 年秋期 (第 139 回) 大会, 2006 年 9 月 16 日-2006 年 9 月 18 日, 新潟)
- 51) Z.L. Long, B.L. Shen and A. Inoue: Glass-forming Ability, Corrosion Resistance and Mechanical Properties of $\{(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}\}_{96}Nb_4\}_{100-x}Cr_x$ Bulk Glassy Alloys、(日本金属学会 2006 年秋期 (第 139 回) 大会, 2006 年 9 月 16 日-2006 年 9 月 18 日, 新潟)
- 52) C.L. Qin, W. Zhang, H.M. Kimura, K. Asami and A. Inoue: Corrosion Behavior of Cu-Hf-Ti-Ta Bulk Glassy Alloys、(日本金属学会 2006 年春期 (第 138 回) 大会, 2006 年 3 月 21 日-2006 年 3 月 23 日, 東京)
- 53) C.L. Qin, W. Zhang, H.M. Kimura, K. Asami and A. Inoue: Influence of Alloying Elements Ni and Nb on the Corrosion Resistance of Cu-Based Bulk Glassy Alloys、(日本金属学会 2006 年秋期 (第 139 回) 大会, 2006 年 9 月 16 日-2006 年 9 月 18 日, 新潟)
- 54) 中野 純章、梶田 進、才原 康弘、山浦 真一、木村 久道、井上 明久：Pd 基金属ガラス合金を用いた溶存水素センシング、(平成 18 年第 42 回化学センサ研究発表会, 2006 年 9

月 14 日 2006 年 9 月 15 日、東京)

- 55) 川嶋 朝日、栗下 裕明、村上 義弘、木村 久道、井上 明久：Zr-Al-Cu-Ni 金属ガラスの塩化ナトリウム水溶液中における疲労き裂進展挙動、(日本金属学会 2006 年春期(第 138 回)大会, 2006 年 3 月 21 日-2006 年 3 月 23 日, 東京)
- 56) 福田 泰行、早乙女 康典、木村 久道、井上 明久：FIB-W デポジション・パターンニングによるナノ金型の創製と金属ガラスのナノインプリント、(平成 18 年度(第 37 回)塑性加工春季講演会, 2006 年 5 月 26 日 2006 年 5 月 27 日, 東京)

2007 年度

- 57) 沈 宝龍、木村 久道、井上 明久、大竹 和実、加藤 晃：優れた軟磁気特性を持つ Fe 基金属ガラス磁気コアの作製、(日本金属学会 2007 年春期(第 140 回)大会, 2007 年 3 月 27 日-2007 年 3 月 29 日, 千葉)
- 58) C.L. Qin, J.J. Oak, W. Zhang, H.M. Kimura, K. Asami and A. Inoue: XPS study on the surface films of a newly designed Ni-free Ti-based bulk metallic glass、(日本金属学会 2007 年春期(第 140 回)大会, 2007 年 3 月 27 日-2007 年 3 月 29 日, 千葉)
- 59) 張 偉、張 慶生、秦 春玲、井上 明久：超高ガラス形成能を有する新型の Cu-Zr 基金属ガラスの創製とその性質、(日本金属学会 2007 年春期(第 140 回)大会, 2007 年 3 月 27 日-2007 年 3 月 29 日, 千葉)
- 60) C.L. Qin, W. Zhang, Q.S. Zhang, H.M. Kimura, K. Asami, A. Inoue: Corrosion behavior and surface characteristics of Cu-Zr-Ag-Al bulk metallic glasses、(日本金属学会 2007 年秋期(第 141 回)大会, 2007 年 9 月 19 日-2007 年 9 月 21 日, 岐阜)
- 61) 木村 久道、五十嵐 貴教、杉山 雅治、大原 正樹、福本 昌弘、井上 明久：高速ガスフレーム溶射法によって作製した Fe 基金属ガラス溶射膜の性質、(日本金属学会 2007 年春期(第 140 回)大会, 2007 年 3 月 27 日-2007 年 3 月 29 日, 千葉)

国際会議

- 62) A. Inoue: Fabrication of Nanoscale Structure-Controlled Alloys by Stabilization of Supercooled Liquid and Their Functional Properties、(THERMEC'2003, 2003 年 7 月 11 日, スペイン, Madrid) 口頭(基調)
- 63) A. Inoue: Fabrication and Functional Properties of Bulk Glassy Alloys in Late Transition Metal Base Systems、(ISMAM2003, 2003 年 8 月 25 日, ブラジル, Foz do Iguacu) 口頭(一般)
- 64) A. Inoue: Icosahedral Transformation from Supercooled Liquid in Metal-Metal Type Bulk Glassy Alloys、(MRS Fall Meeting 2003, 2003 年 12 月 2 日, アメリカ, Boston) 口頭(基調)
- 65) A. Inoue: Soft Magnetic Properties of Fe-M-B (M=Transition and Rare Earth Metals) Nanostructure Alloys and their Applications、(NANO2004, 2004 年 6 月 22 日, 日本) 口頭(一般)
- 66) A. Inoue: Mechanical and Magnetic Properties of Fe- and Co-Based Bulk Glassy Alloys、(PRICM5, 2004 年 11 月 5 日, 中国) 口頭(基調)
- 67) A. Inoue: Fabrications and Applications of Cu-based Bulk Glassy Alloys with Critical Diameters of Centimeter Order、(ISMAM2006, 2006 年 8 月 27 日-2006 年 8 月 31 日, ポーランド, Warsaw) 口頭(基調)
- 68) A. Inoue: Fundamental Characteristics and Applications of Bulk Glassy Alloys

- Fabricated by Use of Subnanoscale Short-Range Ordered Structure, (Nano2006, 2006年8月20日-2006年8月25日, インド, Bangalore) 口頭(基調)
- 69) P. Sharma, K. Wako, H.M. Kimura and A. Inoue, Metallic glass thin film nano-molds for imprint lithography, (ISMANAM2004, 2004年8月22日-2004年8月26日, 仙台)
 - 70) K.V. Rao, A. Gupta, P. Sharma, F.J. Owens, J.Guo, R. Ahuja and B. Johansson, Novel new Cu doped above room temperature ferromagnetic semiconductor materials for spintronics, (ISMANAM2004, 2004年8月22日-2004年8月26日, 仙台)
 - 71) K.V. Rao, A. Gupta, P. Sharma, F. J. Owens, J Guo, R Ahuja and B Johansson, Novel New Cu doped above room temperature ferromagnetic Semiconductor Materials for Spintronics, (MMM2004, 2004年11月8日, アメリカ, Jacksonville)
 - 72) J.H. Guo, A. Gupta, P. Sharma, K.V. Rao, C.L. Dong, J.M.O. Guillen, S.M. Butorin, M. Mattesini, C.L. Chang and R. Ahuja, The electronic structure of Mn doped ZnO film from X-ray spectroscopy and LDA calculations, (MMM2004, 2004年11月8日, アメリカ, Jacksonville)
 - 73) P. Sharma, H.M. Kimura, K. Wako, Y. Saotome, and A. Inoue, Integration of Metallic glass - application to micro/nano-fabrication, (RQ12, 2005年8月22日, 濟州島, 韓国)
 - 74) P. Sharma, H.M. Kimura, A. Inoue, E. Arenholz and J.H. Guo: Spin-reorientation transition in glassy Co-Fe-Ta-B thin films, (MMM2005, 2005年10月30日-2005年11月3日, アメリカ, San Jose)
 - 75) W. Zhang, K. Yubuta, P. Sharma, and A. Inoue: Synthesis of Fe-Pt-B Nanocomposite Magnets with High Coercivity only by Rapid Solidification, (MMM2005, 2005年10月30日-2005年11月3日, アメリカ, San Jose)
 - 76) P. Sharma, H.M. Kimura and A. Inoue: Tailoring the magnetic properties of mechanically hardest Co-Fe-Ta-B glassy thin films, (10th Joint MMM, 2007年1月7日-2007年1月11日, アメリカ, Baltimore)
 - 77) W. Zhang, K. Yubuta, P. Sharma, A. Inoue and A. Makino: Influence of quenching rate on the microstructure and magnetic properties of melt-spun L10-FePt/Fe₂B nanocomposite magnets, (10th Joint MMM, 2007年1月7日-2007年1月11日, アメリカ, Baltimore)
 - 78) J. Guo, A. Gupta, P. Sharma, K. Rao, M. Marcus, P. Glans, K. Smith, R. Ahuja, C. Dong and C. Chang: Charge State and Local Structure of Room Temperature Ferromagnetic Mn Doped ZnO from X-ray Spectroscopy, (10th Joint MMM, 2007年1月7日-2007年1月11日, アメリカ, Baltimore)
 - 79) 張 偉、井上 明久: 大きな過冷却域を有する新型 Cu 基バルクガラス合金の形成および機械的性質、(IUMRS-ICAM2003, 2003年10月9日-10日, 横浜, 日本)
 - 80) 石原 知、張 偉、井上 明久: Fe-Co-Nd-Dy-B ガラス合金粉末の固化による硬質磁性材の作製、(IUMRS-ICAM2003, 2003年10月9日-10日, 横浜, 日本)
 - 81) A. Inoue, W. Zhang and J. Saida: Formation, Crystallized Structure and Mechanical Properties of Cu-Based Nanocrystal-Dispersed Bulk Glassy Alloys, (ISMANAM2003, 2003年8月25日, ブラジル, Foz do Iguacu)
 - 82) A. Inoue, W. Zhang, D.V. Louzguine, J. Saida and E. Matsubara: Stability and Icosahedral Transformation of Supercooled Liquid in Metal-Metal Type Bulk Glassy

- Alloys, (MRS Fall Meeting 2003, 2003 年 12 月 2 日, アメリカ, Boston)
- 83) C. Qin, W. Zhang, H. Nakata, H.M. Kimura, K. Asami and A. Inoue: Effect of Tantalum on Corrosion Resistance of Ni-Nb(-Ta)-Ti-Zr Glassy Alloys at High Temperature, (ISMANAM2004, 2004 年 8 月 22 日-2004 年 8 月 26 日, 仙台)
- 84) W. Zhang, Y. Long and A. Inoue: Thermal Stability and Magnetic Properties of (Fe,Co)-RE-B Bulk Glassy Alloys Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, (ISMANAM2004, 2004 年 8 月 22 日-2004 年 8 月 26 日, 仙台)
- 85) C. Qin, W. Zhang, H.M Kimura, K. Asami and A. Inoue: Corrosion Behavior of Cu-Hf-Ti+Nb Bulk Glassy Alloys, (RQ12, 2005 年 8 月 22 日, 済州島, 韓国)
- 86) W. Zhang and A. Inoue: Effects of Additional Noble Elements on the Thermal Stability and Mechanical Properties of Cu-Zr-Al Bulk Glassy Alloys, (RQ12, 2005 年 8 月 22 日, 済州島, 韓国)
- 87) W. Zhnag and K. Yubuta, P. Sharma and A. Inoue: Synthesis of Fe-Pt-B Nanocomposite Magnets with High Coercivity Only by Rapid Solidification, (MMM2005, 2005 年 10 月 30 日-2005 年 11 月 3 日, アメリカ, San Jose)
- 88) W. Zhang and A. Inoue: High glass-forming ability and good mechanical properties of new bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ag ternary system, Yonsei University – Tohoku University, Asian Core Program Research Meeting, Interdisciplinary Science of Nanomaterials, 2006 年 3 月 6 日 – 7 日, Fukuoka, 日本
- 89) A. Inoue, W. Zhang and B.L. Shen: Possibility of Using Late Transition Metal-Based Bulk Glassy Alloys as Structural Materials, (MRS Fall Meeting 2005, 2005 年 11 月 26 日-28 日, アメリカ, Boston)
- 90) K. Fujita, T. Hasimoto, W. Zhang, H.M. Kimura and A. Inoue: Fatigue strength in a Cu-based bulk glassy alloy, (RQ12, 2005 年 8 月 22 日, 済州島, 韓国)
- 91) M. Matsuura, K. Konno, K. Asada, M. Sakurai, W. Zhang and A. Inoue: Embrittlement and local structure features for Cu-, Ni-, and Zr-based alloys, (RQ12, 2005 年 8 月 22 日, 済州島, 韓国)
- 92) T. Nasu, S. Takahashi, I. Ajiki, T. Usuki, M. Sakura, W. Zhang and A. Inoue: Direct Observation of the Changes in Atomic Arrangement of Cu₅₀Zr₅₀ Metallic Glass during Tensile Deformation by EXAFS Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, (ISMANAM2005, 2005 年 7 月 3 日-2005 年 7 月 7 日, パリ, フランス)
- 93) 沈 宝龍、井上 明久：高いガラス形成能、高飽和磁化および良好な軟磁気特性を持つ Fe-Ga-p-C-B-Si バルクガラス合金、IUMRS-ICAM2003 YOKOHAMA, October 9-10 (2003).
- 94) B.L. Shen, C.T. Chang and A. Inoue: Superhigh Strength of Over 4000 MPa for Fe-based Bulk Glassy Alloys in [Fe_{1-x}Co_x0.75B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ System, (ISMANAM2004, 2004 年 8 月 22 日-2004 年 8 月 26 日, 仙台)
- 95) B.L. Shen, C.T. Chang and A. Inoue: Synthesis of Bulk Glassy Alloys in (Fe,Co,Ni)-B-Si-Nb System, (RQ12, 2005 年 8 月 22 日, 済州島, 韓国)
- 96) B.L. Shen, M. Akiba and A. Inoue: Effects of Si and Mo Additions on Glass-forming Ability of FeGaPCB Bulk Glassy Alloys with High Saturation Magnetization (6th International Workshop on Advanced Intermetallics and Metallic Materials, 2005 年

10月9日-15日, Yangzhou, 中国)

- 97) C.L. Qin, W. Zhang, Q.S. Zhang, H.M. Kimura, K. Asami and A. Inoue: Electrochemical properties and surface analysis of Cu-Zr-Ag-Al-Nb bulk metallic glasses, (ISMANAM2007, 2007年8月26日-2007年8月30日, ギリシャ, Corfu)
- 98) O. Haruyama, Y. Yokoyama, H.M. Kimura, A. Inoue and N. Nishiyama: Relaxation Kinetics of Bulk Metallic Glasses Below Glass Transition Temperature, (THERMEC, 2006年7月4-8日, カナダ, Vancouver)

ポスター発表 (国内会議 3件、国際会議 7件)

- 1) P. Sharma, H.M. Kimura, and A. Inoue: Micro and Nano-fabrication with glassy metals, (科学技術振興機構ジョイントシンポジウム(3), 2005年6月30日, 東京)
- 2) A. Gupta, P. Sharma, J. Guo and K.V. Rao: On the Tailoring of Above Room Temperature Ferromagnetism in Mn doped ZnO, (MMM2004, 2004年11月8日, アメリカ, Jacksonville)(Selected for best poster award)
- 3) C.L. Qin, W. Zhang, K. Asami, H.M. Kimura and A. Inoue: Cu-Hf-Ti-(Mo, Nb, Ta) Bulk Glassy Alloys with High Corrosion Resistance and High Strength, (ISMANAM2004, 2004年8月22日-2004年8月26日, 仙台)
- 4) C.L. Qin, W. Zhang, K. Asami and A. Inoue: Mechanical properties and corrosion behavior of $(\text{Cu}_{0.6}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{90}\text{Nb}_{10}$ bulk metallic glass composites, (RQ12, 2005年8月22日, 濟州島、韓国)
- 5) W. Zhang, C.L. Qin and A. Inoue: Effects of additional noble elements on the thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk glassy alloys, (RQ12, 2005年8月22日, 濟州島、韓国)
- 6) C.L. Qin, W. Zhang, H.M. Kimura, K. Asami and A. Inoue: Fabrication, thermal stability and corrosion resistance of Cu-Zr(Hf)-Ti-Ni-Nb bulk glassy alloys, (BMG-V, 2006年10月1日-2006年10月5日, Awaji, 日本)
- 7) C.L. Qin, W. Zhang, K. Asami, H.M. Kimura and A. Inoue: Cu-based bulk glassy alloys with high corrosion resistance and high strength, (科学技術振興機構ジョイントシンポジウム(3), 2005年6月29日-6月30日, 東京)
- 8) 山浦 真一、木村 久道、吉田 肇、井上 明久: アモルファス・ナノ結晶材料を用いた溶存水素センシングの基礎的研究、(科学技術振興機構ジョイントシンポジウム(3), 2005年6月29日-6月30日, 東京)
- 9) H. Yoshida, H.M. Kimura, S.Yamaura, T. Shima and A. Inoue: Preparation of FePt alloys by mechanical alloying, (ISMANAM2004, 2004年8月22日-2004年8月26日, 仙台)
- 10) D. V. Louzguine, H. Kato, L. V. Louzguina and A. Inoue: Ultra-strong and ductile hypereutectic Ti-based bulk alloys, (ISMANAM2004, 2004年8月22日-2004年8月26日, 仙台)

(4)特許申請

国内出願 (16件)

- 1) 発明の名称: 超高強度 Co 基バルク金属ガラス合金、発明者: 井上 明久、沈 宝龍、出願

- 人：JST、出願番号：特願 2003-204440（出願日：2003.7.31）特許 2003-204440
- 2) 発明の名称：Fe 基軟磁性バルク非晶質・ナノ結晶二相合金の製造方法、発明者：井上 明久、沈 宝龍、出願人：JST、出願番号：特願 2003-209153（出願日：2003.8.27）特許第 3983207 号
 - 3) 発明の名称：高水素吸蔵材料とその製法、発明者：井上 明久、山浦 真一、木村 久道、出願人：JST、出願番号：特願 2003-340285（出願日：2003.9.30）特許第 3872465 号
 - 4) 発明の名称：超高強度 Fe-Co 系バルク金属ガラス合金、発明者：井上 明久、沈 宝龍、出願人：JST、出願番号：特願 2004-066680（出願日：2004.3.10）特許第 4044531 号
 - 5) 発明の名称：低 Pt 含有量の Fe-Pt 系永久磁石合金、発明者：井上 明久、張 偉、出願人：JST、出願番号：特願 2004-113626（出願日：2004.4.7）特開 2005-298857
 - 6) 発明の名称：高強度の Ni 基金属ガラス合金、発明者：井上 明久、張偉、出願人：JST、出願番号：特願 2004-113630（出願日：2004.4.7）特開 2005-298858
 - 7) 発明の名称：超微細パターン転写用 Zr-Cu 系金属ガラス合金製金型、発明者：井上 明久、シャルマ パーマナント、木村 久道、出願人：JST、出願番号：特願 2004-333765（出願日：2004.11.17）特開 2006-147727
 - 8) 発明の名称：金属薄膜を用いた溶存水素センサ、発明者：井上 明久、山浦 真一、木村 久道、吉田 肇、出願人：JST、出願番号：特願 2005-056498、（出願日：2005.3.1）特開 2006-242644
 - 9) 発明の名称：Cu-(Hf,Zr)-Ag 金属ガラス合金、発明者：井上 明久、張偉、出願人：JST、出願番号：特願 2005-252920（出願日：2005.8.31）特開 2007-063634、特開 2007-063634
 - 10) 発明の名称：Co-Fe 系軟磁性金属ガラス合金、発明者：井上 明久、沈 宝龍、出願人：JST、出願番号：特願 2005-265909（出願日：2005.9.13）特開 2007-77441
 - 11) 発明の名称：セリウム基金属ガラス合金及びその製造方法、発明者：井上 明久、辺 賛、出願人：JST、出願番号：特願 2005-305078（出願日：2005.10.19）特開 2007-113062
 - 12) 発明の名称：延性を有するマグネシウム基金属ガラス合金 - 金属粒子複合材、発明者：井上 明久、網谷 健児、喜中 誠、出願人：JST、出願番号：特願 2005-280839（出願日：2005.9.27）特開 2007-092103
 - 13) 発明の名称：超高強度 Ni 基バルク金属ガラス合金、発明者：井上 明久、沈 宝龍、出願人：JST、出願番号：特願 2006-075820（出願日：2006.3.20）特開 2007-247037
 - 14) 発明の名称：軟磁性 Fe 基金属ガラス合金、発明者：井上 明久、沈 宝龍、出願人：JST、出願番号：特願 2006-198792（出願日：2006.7.20）特開 2008-24985
 - 15) 発明の名称：耐酸化性に優れたセリウム基金属ガラス合金、発明者：井上 明久、辺 賛、出願人：JST、出願番号：特願 2006-280781（出願日：2006.10.13）
 - 16) 発明の名称：金属ガラスを用いたマイクロマシン及びそれを用いたセンサ並びにその製造方法、発明者：井上 明久、シャルマ パーマナント、木村 久道、早乙女 康典、出願人：JST、出願番号：特願 2006-348598（出願日：2006.12.25）

海外出願（5 件）

- 1) 発明の名称：Cu 基非晶質合金、発明者：井上 明久、張 偉、国際出願番号：PCT/JP03/07460（国際出願日：2003.6.12）国際公開番号：WO 2004/022811 A1、
- 2) 発明の名称：Fe 基金属ガラス合金の球状粒子、それを焼結したバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料並びにそれらの製造方法、発明者：井上 明久、沈 宝龍、（国際出願番号：

- PCT/JP03/16542 (国際出願日：2003.12.24) 国際公開番号：WO 2004/059020 A1
- 3) 発明の名称：高水素吸蔵合金とその製造方法、発明者：井上 明久、木村 久道、荒田 吉 明
国際出願番号：PCT/JP03/04416 (国際出願日：2003.4.7)、国際公開番号：WO 2004/090182 A1
- 4) 発明の名称：軟磁性 Co 基金属ガラス合金、発明者：井上 明久、国際出願番号、
PCT/JP03/04417 (国際出願日：2003.4.7) 国際公開番号：WO 2003/085151 A1
- 5) 発明の名称：軟磁性金属ガラス合金、発明者：井上 明久、国際出願番号：PCT/JP03/02257
(国際出願日：2003.2.27) 国際公開番号：WO 2003/074749 A1

(5)受賞等 受賞

- 1) 第 50 回「日本金属学会」論文賞、工業材料部門 (日本金属学会) 平成 14 年度
- 2) 第 52 回「日本金属学会」金属組織作品写真賞、A 部門 (日本金属学会) 平成 14 年度
- 3) Best Poster Award in MRS Fall Meeting2002 (MRS) 平成 14 年度
- 4) 第 42 回「日本金属学会」谷川・ハリス賞 (日本金属学会) 平成 15 年度
- 5) Kelly Lecture (Oxford University) 平成 15 年度
- 6) サーマック 2003 優秀賞 (THERMEC) 平成 15 年度
- 7) THERMEC2003 Distinguished Award, TMS, USA(Madrid Spain)平成 15 年度
- 8) 服部報公会報公賞 (服部報公会) 平成 15 年度
- 9) 第 1 回 PM 研究促進展奨励賞 (粉体粉末冶金協会) 平成 15 年度
- 10) 第 2 回 PM 研究促進展奨励賞 (粉体粉末冶金協会) 平成 16 年度
- 11) 「日本金属学会」春期講演会大会第 2 回優秀ポスター賞 (日本金属学会) 平成 16 年度
- 12) 「日本金属学会」2004 年秋期 (第 135 回) 大会技術開発賞 (日本金属学会) 平成 16 年度
- 13) 「日本金属学会」2004 年秋期 (第 135 回) 大会技術開発賞 2 件 (日本金属学会) 平成 16 年度
- 14) 第 2 回 若手講演論文 (第 53 回論文賞) (日本金属学会) 平成 17 年度
- 15) 「日本金属学会」技術開発賞 2005 年 (日本金属学会) 平成 17 年度
- 16) KTH Lecture2005 年 (スウェーデン王立工科大学) 平成 17 年度
- 17) 第 5 回産学官連携推進会議 内閣総理大臣賞 2006 年 (産学官連携推進会議) 18 年度
- 18) 「日本金属学会」2006 年秋期 (第 139 回) 大会技術開発賞 2006 年 (日本金属学会) 18 年度
- 19) (独) 科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業・発展研究 (SORST) 21 世紀型 新材料“金属ガラス”シンポジウム最優秀ポスター賞、2007 年度
- 20) (独) 科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業・発展研究 (SORST) 21 世紀型 新材料“金属ガラス”シンポジウム若手研究奨励賞 3 件、2007 年度

新聞報道

- 1) 朝日新聞 (2003年1月)「優れた高い耐食性を持つ金属素材を開発」
- 2) 新聞各社 (読売、河北、日本経済、朝日:2003年9月)「強度2倍のコバルト基軟磁性バルク金属ガラスを開発」
- 3) 日本経済新聞 (2004年5月)「金属ガラスを用いた小型・超強感度圧力センサを開発」
- 4) 日刊工業新聞 (2004年12月)「金属ガラス製マイクロギヤを用いた世界最小ギヤードモータを開発」
- 5) 読売新聞 (2006年4月3日)「超硬金属常温で出来た」
- 6) 産経新聞 (2006年5月12日)「実学にこだわり世界牽引 縛らない伝統 夢を実現」
- 7) 日刊工業新聞 (2006年6月5日)「井上氏 (東北大教授)らに総理大臣賞」
- 8) 日本経済新聞 (2006年6月5日)「論文の引用数」
- 9) 科学新聞 (2006年11月17日)「科学新聞創刊60周年に寄せて『東北大学と科学新聞』」
- 10) 河北新報 (2007年3月24日)「低コスト鋳造方開発 大量生産実現へ前進」
- 11) 日刊工業新聞 (2007年3月27日)「金属ガラス製品遠心鋳造で量産」

その他 (テレビ放送等)

- 1) 「金属ガラスを用いた製品2種の量産化にメド」(テレビ)
- 2) 「夢の材料「金属ガラス」が未来を拓く (シリーズ東北大学100年物語)」(テレビ)

(6)その他特記事項

上述の評価基盤整備グループの実績報告で述べたように、JSTで取得した特許 ([特許第3805601号 (登録日:2006/05/19)、特許権者:JST、発明者:井上明久、張 涛] の実用化研究をトピー工業 (株) と行った。現在、高耐食 Fe 基金属ガラス溶射皮膜した鉛フリーはんだ溶解槽の実地試験を3年以上行っているが、良好な結果が得られており、実用化が間近となっている。

7 研究期間中の主な活動

ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2007.9.22	JST-SORST 井上チーム「金属ガラス」シンポジウム	みらいCANホール	約180名	井上チームの研究成果報告とイノベーションフォーラム同時開催に企業との意見交換
2007.2.24	JST-SORST 井上チーム内研究成果報告会	東北大学金属材料研究所 COE セミナー室	9名	SORST最終年度を迎えるにあたり現状での成果報告会ならびに成果まとめの方向性打ち合わせ
2005.12.21	「金属ガラス」イノベーションフォーラム発表	東北大学金属材料研究所	100名	「金属ガラス」を効果的に世に出すために、研究者からユ

	会式	所 1 階講堂		ーザーまでの情報交換の場
2004.8.22-26	ISMANAM2004 国際 会議	仙台市国際 センター	~ 800 名	

8 結び

8 - 1 . 研究の目標等から見た達成度

我々は、バルク金属ガラスの探査指針である三成分則を満たした合金成分からなる金属液体中に自発的に形成する中距離秩序原子配列構造（自己創成構造）が過冷却金属液体の結晶化に対して異常な安定性をもたらすことを、JST の創造科学推進事業「井上過冷金属」プロジェクトにおいて見出した。この新現象を利用することにより、三次元形状が利用できるバルク金属ガラス新材料を創製し、バルク金属ガラスおよび部分結晶化バルク金属ガラスの諸特性を明らかにすると共に、バルク金属ガラスの工業展開の可能性を見極めることが本研究の目的であった。

原子配列の自己構造創成現象を極限に活用した合金設計により、Pd 系や Zr 系の外に、Fe 系、Co 系、Ni 系、Cu 系、Ti 系、Pt 系等の工業展開を目指す上で極めて重要な合金系においても、最大直径が 10mm を上回るセンチメートル級のバルク金属ガラスを創製することに成功した。

これらの高い形成能をもった合金開発成果に基づいて、ナノデバイス研究グループでは、FIB 加工技術を用いて最小約 12nm 幅のナノパターンを創成することに成功し、金属ガラスがナノパターンを利用した機能素子およびナノ金型として使用できる可能性を明らかにした。また、約 20nm 幅のシリコン成型用型に対して金属ガラスを過冷却液体域でプレス加工することにより精密に転写出来ることを明らかにした。このナノスケールなパターン形成に関するほぼ初期の目標を達成したことによって、さらに高度な工業化目標である、2-5 テラビット級の超高密度情報記録材料への工業化に向けた基礎研究が行われている。

軟磁性材料研究グループでは、最大直径が 5mm 以上の比較的高いガラス形成能をもった(Fe,Co,Ni)-B-Si-Nb 系および Fe-Mo-P-C-B-Si 系のバルク金属ガラスを見出すと共に、これらの金属ガラスが優れた軟磁性、高強度、高疲労強度、高耐摩耗性、高耐食性および過冷却液体での粘性流動加工性を示すことを明らかにし、初期目標を十分に達成できたと考えている。

水素吸蔵材料研究グループでは、Zr-Pd-Ni 系等のガラス金属を酸素雰囲気中で熱処理することにより、ナノ粒径の Pd あるいは Pd-Ni 粒子が Zr 酸化物中に分散したナノ複相材料を創成でき、このナノ粒子が通常の Pd 金属に比べて約 3 倍も多量の水素量を吸蔵出来ることを見出した。また、スパッタ法で作製した Pd-Ni 系ナノ結晶膜では水素吸蔵によって電気抵抗が鋭敏に変化することを見出し、水素感知用センサーとして展開できる可能性を示した。このように、目標をほぼ達成したと見なされる結果が得られたと思っている。

応用展開分野グループでは、金属ガラスを高効率に作製できるダイキャスト法を開発し、信頼性の高い諸特性を示す金属ガラス板材を比較的大量に作製すると共に、この板材に粘性流動加工を行うことにより、様々な形状への加工と共に種々の表面模様を作り出せることを実証した。また、金属ガラスに固有の陽極酸化処理法を開発して色調を広範囲に変化できることを示した。これらの成果は予期した以上のものであり、金属ガラスの応用展開が大きく進捗している。

評価基盤整備グループでは、本プロジェクトで得られた様々なバルク金属ガラスにおいて広範囲な条件下で機械的性質、熱的安定性、耐食性等の評価を行い、優れた特性を示すことが判明した金属ガラスの工業化を推進し、高耐食・高耐摩耗性が要求された表面被覆材などとして実用化の見通しを得ており、応用分野開拓の手掛かりを得るとした当初の目的を達成できたと考えている。

8 - 2 . 得られた成果の意義等の自己評価

大形状のバルク金属ガラス生成の鍵が自発的原子配列構造の生成による過冷却金属液体の安定化にあることが世界的にも認知され、中距離秩序原子配列構造への関心を高めることに貢献すると共に、主要遷移金属系のバルク金属ガラス研究の中心をミリメートル級からセンチメートル級に移行させるのに根源的役割を果たしたことは大変意義のあることとされている。また、金属ガラスが理想的なナノテクノロジー用材料であること、金属ガラス軟磁性材料はアモルファス材料も含めた従来の全ての軟磁性材料に比べてもより高い透磁率とより低い保磁力を示すこと、セラミックス中に孤立分散したナノ Pd 粒子はバルク Pd 金属に比べて数倍も多量の水素を吸蔵できること、Zr-Pd 金属ガラスでは水素吸蔵量が大きく、吸蔵に伴って電気抵抗が大きく変化すること、一様なサイズの金属ガラス板材を高効率に作製できる技術を確立したこと、広範囲に表面形状と色調を制御できること、およびそれらを長期間にわたって様々な環境下で使用可能な高耐食性を有していること等は、金属ガラスの工業化を促進する上で重要である。実際に、本プロジェクト成果に基づいて、幾つかの分野で工業化展開が行われており、JST の SORST 事業の主旨・目的に合致しており、意義は大きいものと思っている。

8 - 3 . 今後の研究の展開

バルク金属ガラスの臨界厚さは、1990 年頃にバルク金属ガラス研究が始まって以来の長い間、ミリメートルレベルが支配的であったが、三成分則を満たした多成分原子間の自発的秩序化配列が重要であるとの解明により、この概念に基づいた合金開発が急速に進み、最近の数年間にセンチメートルレベルに増大した。今後、合金開発の流れは、5 - 10 センチメートル級のバルク金属ガラス研究に移行していくものと予想されるが、これらの革新のきっかけをもたらしたのは我々のグループであることから、今後も高ガラス形成能をもったガラス合金開発において世界をリードできるものと思っている。

また、金属ガラスの高形成能、ナノスケールでの表面平滑性、精密加工性および転写加工性、精密なネット鑄造性、高耐食性、優れた軟磁性、金型などに必要な高強度、高硬度および高耐熱性、低温から高温までの広い温度範囲で制御可能なガラス遷移点など、結晶金属材料や高分子材料では得られない様々な優れた特性のために、ナノテクノロジー分野およびナノテクノロジーと生体医療機器、先端電磁機器あるいは先端情報電子機器との融合領域における重要材料として発展するものと期待される。

現在、我々が以前に開発した Fe-M-P-C-B-Si 系軟磁性材料は、現在数種類の電磁気部材として相当大量に使用されているが、本プロジェクトで開発された Fe-Co-B-Si-Nb 系金属ガラス軟磁性合金も本年 6 月より実用化が開始されることになっており、高感度、省エネルギー、小型化、低ノイズ等の特徴のために今後実用化展開が加速するものと予想している。

8 - 4 . 研究代表者としてのプロジェクト運営について（チーム全体の研究遂行、研究費の

使い方、若手研究者の育成等)

本プロジェクトの実施期間中、研究代表者は東北大学の金属材料研究所長として約4年、そしてその後の1年は東北大学総長としての役職にあった。このために、本プロジェクト内容についての関係者との討論等はほとんど土曜日と日曜日に行った。このために、本プロジェクトの研究者並びにお世話いただいた JST 職員の方々にも多大なご迷惑をおかけしたことをご容赦頂ければ幸いです。本プロジェクト関係者においては土曜日にはほぼ確実に十分な討論時間を取ることが出来ることを理解していただいた後には、本プロジェクトの運営も円滑に進めることができたものと思っています。最後に、ご理解を賜りました本プロジェクト関係者に深く感謝申し上げます。

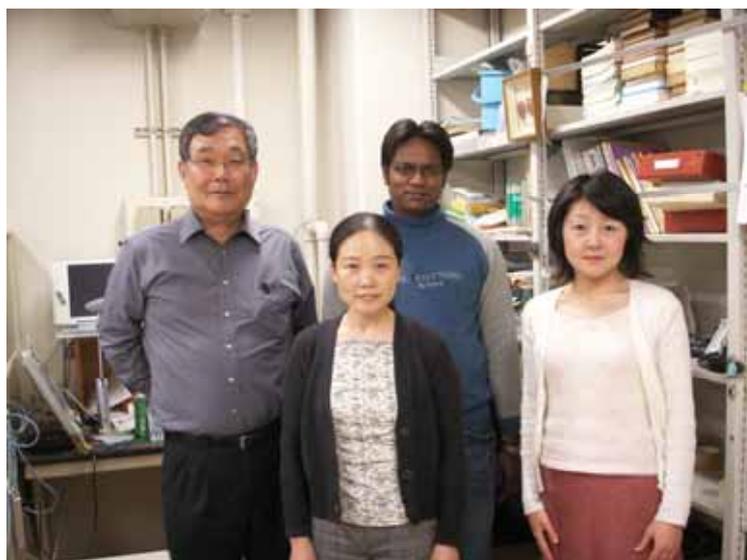
なお、本プロジェクトで活動した若手研究者は、下記に示すように大学の教員となり今後の活躍が期待されている。

- 1) 張 偉：JST 研究員 東北大学 助手（助教） 東北大学 助教授（准教授）
- 2) Sharma Parmanand：JST 研究員 東北大学 助教
- 3) 秦 春玲：JST 研究員 東北大学 助教
- 4) 沈 宝龍（Baolong Shen）：東北大学 助教 Ningdo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese academy of Sciences, Professor

8 - 5 . その他戦略的創造研究推進事業に対する意見、要望

本プロジェクトの成功は、独立行政法人 科学技術振興機構「発展・継続」事務所との緊密な連携の下でなされたことから、他のプロジェクトでも独立行政法人 科学技術振興機構からの適切なアドバイスは重要と考えております。

8 - 6 . メンバーの集合写真等



スタッフ

: 左から、吉田 JST 技術補助員、Qin JST 研究員、Sharma JST 研究員、三浦 JST 事務員

'07/9.22 (土)

独立行政法人 科学技術振興機構 (JST)
戦略的創造研究推進事業・発展研究 (SORST)

21世紀型 新材料 “金属ガラス” シンポジウム

SORST 井上プロジェクト成果発表
「金属ガラス」イノベーションフォーラム

参加費：無料

会場：みらいCANホール (東京都江東区青海2-41 日本科学未来館7F)
主催：(独) 科学技術振興機構 SORST井上プロジェクト 共催：「金属ガラス」イノベーションフォーラム

9月22日 (土) 10:30~19:00

10:30~10:40 ご挨拶

10:40~11:20 「金属ガラスのマイクロ・ナノ成形加工特性とその応用」
東北大学金属材料研究所附属研究施設大塚センター 早乙女 康典

11:20~11:40 [Structural and magnetic properties of metallic glass thin films]
東北大学金属材料研究所 Parmanand Sharma

11:40~12:00 [Formation, Thermal Stability, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Metallic Glasses]
JST SORST研究員 栗 晋祐

12:00~13:00 (昼 食)

13:00~13:20 「金属ガラス・ナノ結晶材料を用いた溶存水素センシングの基礎的研究」
東北大学金属材料研究所 山浦 真一

13:20~13:40 「優れた軟磁気特性、超高強度および高ガラス形性能を具備した鉄族/バルク金属ガラスの創製」
東北大学金属材料研究所 沈 宝龍

13:40~14:00 「新規な Li_{0.5}FePt/Fe₂B型ナノコンポジット磁石の創製」
東北大学金属材料研究所 張 偉

14:00~14:20 「本プロジェクト (ERATO→SORST) の特許とその応用展開」
東北大学金属材料研究所 木村 久道

14:20~14:30 (休 憩)

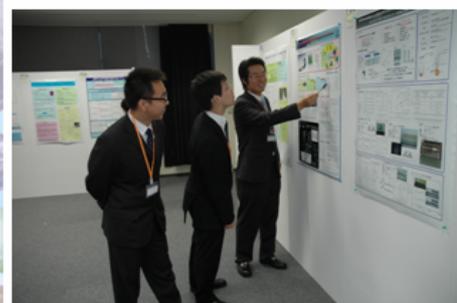
14:30~15:00 特別講演 「急冷過心結造法による金属ガラス部材の作製」—材料加工のイノベーション—
弘前大学大学院理工学研究科 古屋 泰文

15:00~16:00 企業からのショートプレゼンテーション

16:00~17:20 ポスター発表/ブース展示

17:30~19:00 研究交流会

連絡先	申込み方法	案内図
井上明久プロジェクト 三浦真子 〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1 東北大学金属材料研究所内2号館201号 電話：022-215-3048 FAX：022-215-2413 E-mail: itmg@mx.tohoku.ac.jp	参加希望の方は氏名・所属・連絡先・研究交流会 出欠をEメールまたはFAXでお申し込み下さい。 参加費：無料 定員：300名 交流会費：3,000円 (学生2,000円) 当日徴収	



JST-SORST 井上チーム「金属ガラス」シンポジウム (最終研究成果報告会) と「金属ガラス」イノベーションフォーラムの案内書、講演会会場風景、ポスター発表風景、および 21 世紀型新材料「金属ガラス」シンポジウム 最優秀ポスター賞と 21 世紀型新材料「金属ガラス」シンポジウム 若手研究奨励賞の授与式風景



第3回「金属ガラス」イノベーションフォーラム（出席者：236名）
：プロジェクトリーダー 井上明久先生の基調講演風景、講演会会場風景、展示会風景