

東北大学 金属材料研究所
新素材共同研究開発センター
平成29年度 研究成果報告書

2017 Report on Research Activities

Cooperative Research and Development Center for Advanced Materials (CRDAM)
Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University

「新素材共同研究開発センター 平成29年度 研究成果報告書」 刊行にあたって

日頃より、本センターの活動にご理解、ご協力を賜り心から感謝申し上げます。

この度、本センターでは、4つの研究部および3つの共同利用ステーションにおいて平成29年4月から平成30年3月までに得られた研究成果をまとめ、「新素材共同研究開発センター平成29年度研究成果報告書」として発行する運びとなりました。本成果報告書には、冒頭で当該年度の本センターの活動をまとめた後、センターの専任および兼務教員の研究成果のまとめ、論文発表、学会発表、出願特許、各種受賞などの成果リストを納めております。

本研究成果報告書は、本センターの活動を全国の材料科学の研究者に伝えるものであり、できるだけ多くの研究者の方々にご一読していただき、率直なご意見、ご助言をいただければ幸甚に存じます。それらのご意見をもとに、今後、本センターとして一層の成果を出すよう努力していく所存でございます。

皆様方の益々のご支援、ご鞭撻を賜りますよう、心よりお願い申し上げます。

平成30年7月

新素材共同研究開発センター

センター長 古原 忠

目 次

刊行にあたって

1. 理念・目的・センター運営および沿革	1
2. 組 織	5
3. 新素材共同研究開発センターの取り組み	
3.1 研究部	6
3.2 共同利用ステーション	13
4. 研究成果報告	
4.1 専任教員の成果	16
4.2 兼任教員の成果	46
4.3 客員教員の成果	47
5. ニュースレター	53
6. 運営委員会	77
7. 職員名簿	82

1. 理念・目的・センター運営および沿革

理念・目的・センター運営および沿革

【 理念と目的 】

新素材開発施設（現：新素材共同研究開発センター）創立に際して、本施設の研究の大局的狙いは21世紀の技術革新を支える新素材を開発することにあった。

このため本施設の研究の基本理念は、「物質を原子レベルで人工的に制御，合成するための基本的原理や技術を確立し，これによって新物質を創製すると共に高機能性，多機能性材料としての可能性を探索すること」と設定された。更に，施設創設の目的は「研究部門の研究を中心に生まれた新物質，新プロセス技術，新評価法の芽（Seeds）を更に育成し，発展させること」とされ，平成16年度まで変わらずに続いた。平成17年度からは本施設は次世代の金属材料として高い評価を受けた“金属ガラス”を中心とした研究を推進する「金属ガラス総合研究センター」へと改組・改称を行い，また平成25年度からは「新素材共同研究開発センター」へと衣替えしたが，この理念と目的の基本は今も変わっていない。

【 センター運営 】

新素材共同研究開発センターは，昭和62年（1987年）に本所が全国共同利用型研究所に改組された時に，将来の技術革新を支える新素材の開発を目的として開設された新素材開発施設として出発し，種々の材料作製から評価，分析に至る多様な装置を共同利用として全国の材料研究者に開放し，材料コミュニティの発展に重要な役割を担ってきた。平成17年（2005年）には金属ガラス総合研究センターへと改称し，バルク金属ガラスやナノ結晶軟磁性材料の開発などの成果を挙げてきた。

その後，より広く新素材の開発と全国共同利用研究への貢献を目指して，平成25年（2013年）に現在のセンター名に変更した。しかし，この段階では，センターとして，幾つかの検討課題を抱えていた。主なものとしては，各研究部の役割分担の不明瞭性と複雑な形での兼任教員の参画状態の改善，専任教員の退職や転出に伴う共同利用研究支援でのマンパワー不足の解消，新素材分野への新たな展開の必要性，などである。このことを踏まえて，組織の簡素化，ミッションの明瞭化と共同利用の支援機能の強化を目的として，平成28年度（2016年度）に組織再編を行い，現在に至っている。

現在のセンターの体制は，専任教員が自らの研究を推進する3つの研究部（物質創製，機能設計，構造・プロセス制御），研究所が進める広域産学官連携プロジェクトを担う産学官広域連携センターの仙台オフィスを兼ねる産学共同研究部，共同利用研究を支援する3つの共同利用ステーション（物質合成，性能評価，結晶作製）で構成される。研究部では，生体・環境材料，磁性形状記憶・スピントロニクス材料，機能性無機結晶・熱電材料，金属ガラス・ナノ結晶材料など多彩な新素材の研究開発に携わる。研究を推進する専任教員の定員は，教授1，准教授3，助教3の最大7名である。共同利用ステーションでは，

センター研究部の准教授が管理を担うとともに、所内研究部門等の教員の兼務による装置供用と所内テクニカルセンターの技術職員の業務支援の下、共同利用研究の支援を行う。

現在の共同利用研究の分野は、最近の人員体制の強化によりセンター教員の専門性も推移することでの大きく幅も広がっている。その結果、平成29年度の共同利用申請件数は90件以上に増加し、活動は活発になってきている。今後のセンターとしての取り組みでは、必要な組織運営の見直し、共同利用研究の基盤設備を継続して行い、全国共同利用研究を推進・強化し、物質・材料分野コミュニティに貢献する。また、所内外と連携し有用かつ質の高い研究成果を生み出し、社会の持続的発展に寄与する新物質・材料の創製および実用化を目指す。

○ 沿革 History

[施設長・センター長]



増本 健



仁科 雄一郎



藤森 啓安



平井 敏雄



福田 承生



花田 修治



井上 明久

1987(昭和62)

▶「新素材開発施設」の設立
「物質合成部」「材質制御部」「性能評価・分析部」「技術開発部」の設置

1988(昭和63)

1989(平成1)

共同研究公募開始
民間との共同研究(YKK)
民間との共同研究(トヨタ)

1990(平成2)

1991(平成3)

「マイクロ組織制御材料合成研究部」「ナノ構造制御機能材料研究部」の設置

仁科プロジェクト(3年)

「開発部」の設置

1992(平成4)

客員研究員の招聘開始

1993(平成5)

1994(平成6)

1995(平成7)

1996(平成8)

▶「新素材設計開発施設」に改称・改組

前田プロジェクト(3年)
隅山プロジェクト(5年)

「プロジェクト研究部」「技術部」、研究部に「材料設計研究部」、開発部に「機能探索部」を設置

1997(平成9)

1998(平成10)

責任部門制の導入

1999(平成11)

2000(平成12)

研究部を「基盤研究部」、プロジェクト研究部を「産学協同研究部」、開発部を「研究ステーション(物質合成・性能評価・結晶作製)」として再編成

井上プロジェクト(4年)
福田プロジェクト(3年)

2001(平成13)

2002(平成14)

「応用研究部」「客員研究部門」の設置

2003(平成15)

2004(平成16)

外部評価

金属ガラス・無機材料接合
開発共同研究プロジェクト
(5年)

2005(平成17)

▶「金属ガラス総合研究センター」に改称

「金属ガラス研究部」「次世代素材研究部」の設置

2006(平成18)



後藤 孝

2007(平成19)

「バルク結晶構造制御材料研究部」の設置

RIMCOF東北大研究室(4年半)

WPI-AIMR(10年)

2008(平成20)

金属ガラスNEDO特別講座(3年半)

2009(平成21)

2010(平成22)

特異構造金属・無機融合
高機能材料開発共同研究
プロジェクト(6年)

2011(平成23)

2012(平成24)

東北発 素材技術先導プロジェクト
“超低損失磁心材料技術領域”(5年)

2013(平成25)

2014(平成26)

2015(平成27)

2016(平成28)

組織を「物質創製研究部」、「機能設計研究部」、「構造制御研究部」、「産学共同研究部」及び共同利用ステーションとして再編成

2017(平成29)



牧野 彰宏

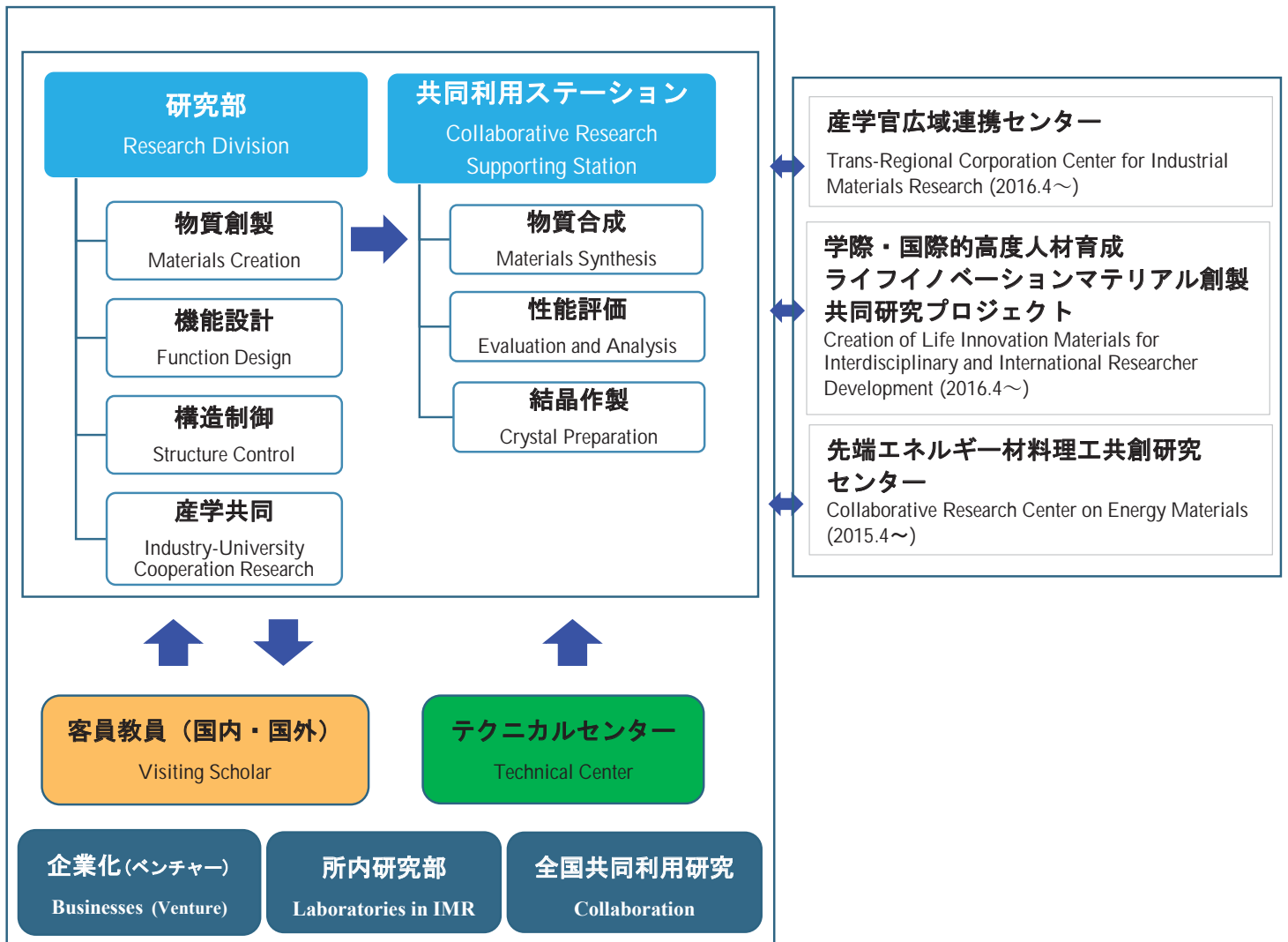


古原 忠

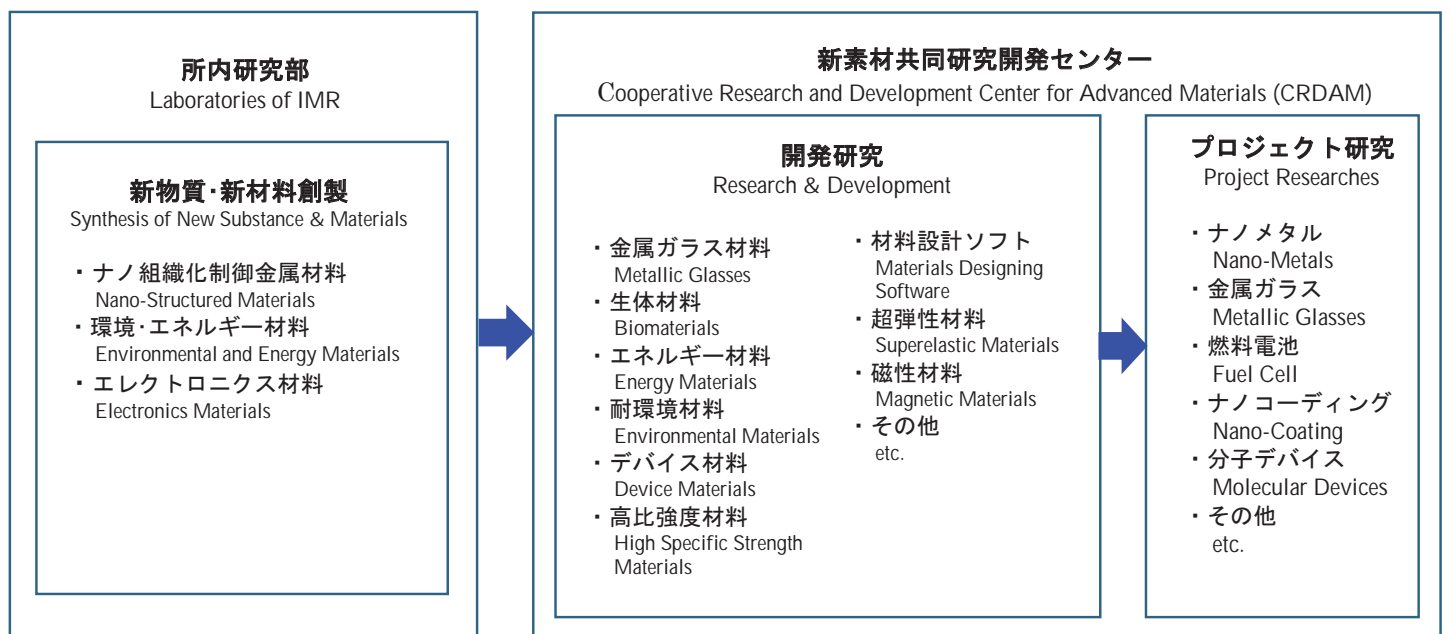
2. 組織

組織図 Organization Chart

センター長 Head of CRDAM



研究テーマ Research Subjects



3. 新素材共同研究開発センターの取り組み

3.1 研究部

- 3.1.1 物質創製研究部
- 3.1.2 機能設計研究部
- 3.1.3 構造制御研究部
- 3.1.4 産学共同研究部

3.2 共同利用ステーション

- 3.2.1 物質合成ステーション
- 3.2.2 性能評価ステーション
- 3.2.3 結晶作製ステーション

3.1.1 物質創製研究部

【研究成果】

物質創製研究部では、既存の材料の機能より優れている材料や、新たな機能を呈する材料の創製研究に取り組んでいる。以下に、平成 29 年度に得られた代表的な研究成果の概要を紹介する。

- (1) 環境・生体材料においては、インプラント用 TiNbSn 合金の骨伝導性を改善するために、硫酸電解浴で陽極酸化処理により TiO₂ を担持した。TiO₂ は高い結晶性のルチル構造を示し、サブミクロンサイズの多数のポアを内包していた。in vitro 試験から TiO₂ 上でのハイドロキシアパタイト生成を確認し、in vivo 試験で所定の期間保持後の引抜強度を調べた結果、処理材は高い引抜強度を示すことが明らかとなり、骨伝導性が付与されたことを確認した。この要因として、硫酸電解浴で成膜した陽極酸化 TiO₂ の高い結晶性により、平衡する Ca や P の固溶度増加と共に、膜中ポアへの偏析により、骨構成元素の TiO₂ への浸透、すなわち物質移動が促進されたためと考察した。また、成膜時の電気化学反応をサイクリックボルタモグラムで調べたところ、絶縁破壊が線状スパークの準安定域から、点状スパークの安定域にシフトすることが判った。絶縁破壊は成膜時の酸素種の表面吸着に起因し、ポアは電解生成した酸素が膜中に取り込まれて生成すると考えられ、電離定数の大きい強酸ほどポア形成に有利と提案した。
- (2) 構造材料においては、高強度-高導電性銅合金の開発に資する基盤研究を遂行した。強度-導電率のバランスに優れた時効析出型銅合金 (Cu-Ti 系, Cu-Ni-Si 系等) では、力学的・電気的特性は時効処理による組織変化に大きく影響を受けるため、時効中での析出物の生成・成長挙動を詳細に把握することが重要となる。常套の電子顕微鏡観察法だけでは不十分であった時効析出挙動を定量的に解析するために各種時効析出型銅合金に対し「抽出分離法」を適用したところ、合金中の組織 (析出物の生成量や構造、構成各相の組成、添加元素の分配率など) を高精度で評価することができた。更に、時効温度を種々に変化させた試料に対し抽出分離法を適用したときの組織的知見を集約して析出現象の速度論的解析も行った。その成果として連続析出物および不連続析出物に対する等温変態線図 (TTT 線図) および合金の部分状態図を確立するに至った。得られた成果は、組織や特性の制御を検討していく上で重要な指針を与えるものであり、今後の効率的な材料開発に大きな影響を与えるものである。
- (3) 軟磁性材料である高 Fe・Co 濃度 Fe-Co-Si-B-P-Cu 合金において、高飽和磁束密度と低保磁力 ($H_c < 10\text{A/m}$) の両立可能なナノ結晶軟磁性材料の組成を確立し、磁歪の評価を行った。現在の液体急冷作製技術の急冷速度の制限により、Fe と Co 元素総濃度を 86.3 at.% より増加させた場合、優れた軟磁気特性を維持することは困難であり、大きな結晶粒が存在しないヘテロアモルファスの薄帯状合金試料の最適組成は Fe_{81.3}Co₄Si_{0.5}B_{9.5}P₄Cu_{0.7} であった。また、Co 元素を 0~70% (at.%) の組成範囲で鉄元素と置換した際の磁歪の調査も行った。その結果、Co を添加しない場合は 12 ppm と小さな磁歪であったのに対し、Fe と Co の組成比が 1:1 の場合に 30 ppm の大きな磁歪が

得られた。さらに、鉄基アモルファス合金やナノ結晶合金の作製と磁気性能に及ぼすシリコン添加効果について、第一原理の分子動力学シミュレーションにより調査を行った。シリコンは、鉄に固溶した状態で結晶化することが構造的に好ましいが、高濃度に達するとアモルファス相を形成した方がエネルギー的に有利になるため、相形成に複雑な影響を与えることが見出された。シリコンの添加は、また、結晶化温度の上昇を引き起こし、より優れた軟磁気特性を発現させるためのナノ結晶化プロセスに対し、制御性を向上させる効果を有することも明らかになった。磁気特性については、シリコンは鉄基合金の飽和磁化を減少させるだけでなく、間接的に鉄基ナノ結晶合金の保磁力低下を引き起こしているとも考えられる。

【研究計画】

- (1) 環境・生体材料においては、骨伝導性の改善に有効の陽極酸化 TiO_2 膜のメカニズム提案と、光誘起特性に優れた酸化膜の創製により、抗菌性能も具備した膜創製を目指す。
- (2) 構造材料の分野では、TTT 線図および部分状態図を基盤として高強度-高導電性銅合金の組織・特性制御を試みると同時に、新規の熱加工プロセスや合金添加による特性改善へのアプローチを探索する。
- (3) 軟磁性材料の研究では、工業的応用を目指し、低加熱速度で熱処理を施すことにより、レアメタルを含まずに優れた軟磁性が実現できる合金創製を探索する。

3.1.2 機能設計研究部

【研究成果】

新しい機能特性を有する新素材の研究・開発，およびこれらの実用化研究を行い，下記のような研究成果を得た．ハーフメタル型電子状態を有し，スピントロニクスデバイスへの応用が期待される Mn_2VAI ホイスラー合金について単結晶試料を作製し，X線吸収分光測定や磁場中共鳴非弾性 X 線散乱測定などを行い，電子状態に関する知見を得た．

また，鉄系金属ガラスや鉄系アモルファス材料などの鉄系非晶質合金は優れた軟磁気特性を示すため，近年その工業的応用に期待が高まっている．なかでも，意図的に不均質構造にしたナノヘテロ構造化技術やナノ結晶構造化技術は高い飽和磁束密度と透磁率を両立できるため，積極的に研究開発が行われている．そこで熱処理によるナノ結晶化が磁気特性に及ぼす影響について無容器凝固法を用いて調査を行った．平成 29 年度に得られた研究結果を以下に記す．

- (1) Co 基，Mn 基ホイスラー合金の中には，フェルミ面におけるスピン偏極率が 100%に近い，「ハーフメタル」と呼ばれる物質群があり，スピントロニクスの分野で非常に注目を集めている．第一原理計算によってハーフメタル型の電子状態を示すことは比較的容易であるが，実験的にそのような電子状態を本当に有しているかどうかを示すことは難しい．本年度は， Co_2MnSi と Mn_2VAI について X 線吸収分光測定(XAS)を行い，磁気円二色性(MCD)を調べ，また， Mn_2VAI については磁場中で共鳴非弾性 X 線散乱測定(RIXS)も行った．それぞれの試料について Mn-L 端で XAS 測定を行ったところ，同じ Mn でもスペクトル形状が大きく異なっていることが分かった．これは， L_{21} 型のホイスラー合金において Mn が占有しているサイトが違うことによって磁氣的性質も異なっていることに対応している． Co_2MnSi についてはイオンモデル， Mn_2VAI においては密度汎関数理論(DFT)により得られた計算スペクトルで，その特徴がよく説明できた．つまり，前者では Mn の 3d バンドが局在的，後者ではそれが遍歴性の強い性格を有していると思えることができる．一方， Mn_2VAI 合金については RIXS 測定も行われ，Mn と V の L 端で円偏光も調べられた．Mn については比較的大きな強度の MCD スペクトルが得られ，フェルミ面近傍で電子状態密度に大きな偏りがあることが示唆された．V では d-d 励起に対応するスペクトルも観測され，バンド計算で得られたバンド分裂によるエネルギー値とよく一致した．
- (2) 無容器凝固法を用いて完全球形状の急冷凝固粒子を作製し，その 1 つの粒子を用いて磁気特性評価を行うことを試みた．等方的な組織を有する完全球形状の粒子であれば形状磁気異方性はなく，また，1 粒子で磁気測定を行う場合には粒子間の相互作用等の影響も考慮する必要がないために，材料そのものの磁気特性の比較調査が可能となる．この時，無容器凝固法により得られた球形粒子は，内部に含む結晶化の核発生サイトの数を低減することができるため，熱処理を行うことにより，より均一な内部組織構造を作りこむことが可能となるものと考えられ，ナノ結晶化挙動および組織とその磁気特性の関係性を詳細に調査できるものと考えられる．そこで， $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ アモルフ

アス中に α -Fe のナノ結晶構造を内部に取り込むことにより飽和磁束密度がどのように上昇していくのかを、無容器凝固法で作製した直径約 500 μm 単粒子を用いて確認を行った。その結果、振動試料型磁力計を用いて単粒子での磁気特性評価が可能であることが確認され、熱処理による α -Fe ナノ結晶相の析出とともに飽和磁束密度が上昇していく様子を確認した。また、無容器凝固法により作製した粒子は、従来法で作製したリボン材と比較して、熱処理による飽和磁束密度の上昇がより顕著に認められることが明らかとなり、これは無容器凝固法で作製した粒子は Fe-B 化合物相の析出が抑制されること、また、より高い数密度のナノ結晶 α -Fe 相を析出することに起因していることを TEM 観察調査により明らかにした。

【研究計画】

- (1) Mn_2VAI 単結晶試料を用いて磁場中共鳴非弾性 X 線散乱測定(RIXS)を行ったが、ハーフメタル型の電子状態を実験的に直接観測するのに、非常に有力な手法であると期待される。今後は、ハーフメタル型強磁性体の代表物質である Co_2MnSi についても同様に RIXS 測定を行い、その磁気円二色性とハーフメタル型電子状態との関連性について系統的研究を進めていくことを計画している。一方で、理論の立場からは、磁気抵抗の異方性を調べることによってもハーフメタル型電子状態の有無について議論できることが示唆されており、単結晶薄膜についていくつかの研究成果が報告されている。本年度は、磁気抵抗の角度依存性を測定する装置を導入することが既に決定しており、今までに作製したホイスラー合金の単結晶試料を用いて、異方性磁気抵抗をさらに各結晶方位について調べることを計画している。薄膜試料では、磁気抵抗を測定する結晶方位に制約があったが、バルク試料単結晶を用いることで様々な方位で異方性磁気抵抗を測定することが可能となり、電子状態についてより多くの知見を得られるであろう。
- (2) 無容器凝固法により作製した球形粒子 1 つを用いて磁気特性評価が可能であり、内部組織と磁気特性の詳細な関係調査ができることが明らかとなった。また、微量な Cu 元素添加によりより優れた軟磁気特性を示すことが数多く報告されている。そこで、今後は、Cu などの微量添加元素により内部組織がどのように変化し、またそれが磁気特性にどのような変化をもたらすのかを、詳細に調査を行う予定である。また、より高い磁束飽和密度を示す合金系の調査として、 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ より鉄濃度を高くした FeSiBP 系アモルファス合金の形成を試み、それらの磁気特性評価を行う予定である。

3.1.3 構造制御研究部

【研究成果】

新規機能性化合物の創製および結晶構造と各種物性の相関について結晶化学的研究を行った。以下に主な研究成果を記す。

- (1) 特徴的な層状構造を有するホウ化物 $\text{PrRh}_{4.8}\text{B}_2$ に注目し、透過型電子顕微鏡観察による局所構造解析、磁化率、比熱および熱伝導率測定を行った。熔融 Cu 金属フラックス法により $\text{PrRh}_{4.8}\text{B}_2$ 単結晶を合成した。時間領域サーモリフレクタンス法により測定した $\text{PrRh}_{4.8}\text{B}_2$ 単結晶の積層方向 (c 軸方向) への熱伝導率は、 $1.39 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。この値は、これまでに報告された層状構造を持つ AlB_2 とその類縁化合物である $\alpha\text{-TmAlB}_4$ と比較して極めて小さい。この熱伝導率の低減は、結晶構造に由来すると考えられる。この化合物は、 CeCo_3B_2 型 PrRh_3B_2 層のブロック間に非常に占有率の低い Rh 層 (カゴメ格子配列をもつ) が挿入された構造をもつことから、このカゴメ格子 Rh 層においてランダムに配置された原子欠損が存在することが予想されている。この Rh 欠損がフォノンを散乱し、その結果フォノン伝導を抑制していると考えられる。
- (2) ThCr_2Si_2 型 REM_2B_2 (RE: 希土類元素, M: 遷移金属) 相 (空間群: $I4/mmm$) と、C 元素のアシスト下で成立する、言わば carbon-stabilized ThCr_2Si_2 型 $\text{REM}_2\text{B}_2\text{C}$ 相の相安定性を中心に研究を進めた。M として Rh と Co 系について試料作製を行った。RE と M の原子半径の組み合わせが ThCr_2Si_2 型化合物の安定性に強く影響することを明らかにした。Rh 系では、 $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ を構成する RE の原子半径が小さいほど化合物は熱化学的に不安定となった。
- (3) 生体骨代替用材料への適用を見据えたヤング率の抑制を目的として、Zr-Nb 系 2 元系合金をアーク溶融法で作製し、得られたバルク試料の弾性的性質を超音波測定によって評価した。Nb 濃度の増加に伴って密度が緩やかに増加した。超音波の縦波と横波の音速の測定値と密度からもとめたヤング率 E と剛性率 G の Nb 濃度依存性は、良好な "parallelism" (平行関係) を示した。最大で 16 at.% までの Nb を添加した Zr-Nb 合金のヤング率 E と剛性率 G は Nb 濃度によって敏感に変化し、Nb 濃度が 4 at.% では E 値と G 値がともに低下するものの、8 at.% Nb 付近で特異的に急増することを明らかにした。さらにビッカース硬さも異常に高い値を示すことから、この付近の組成では、高温からの冷却中に合金中に第二相 (ω 相) が形成されると推察される。
- (4) 構造解析や物性評価など必要な単結晶サイズが小さい場合は、意図的に育成方向に濃度勾配をつけた単結晶を作製することで、1つの単結晶から濃度の異なる単結晶試験片を一括して得ることができる。Fe-Ni 系合金に対して、意図的な濃度勾配の導入し、濃度勾配および相分布を調べた。結晶作製は赤外線加熱式の浮遊帯域溶融法で行った。EPMA で測定した濃度分布から、期待した濃度勾配を確認できた一方、EBSD で測定した相分布は濃度勾配を反映したものよりも複雑な分布をしていることが明らかになった。

【研究計画】

機能性結晶材料の新規創製のための物質探索と、平均および局所結晶構造解析を併用して、無機構造化学に関する研究を実施する。幅広い系の物質群を対象にして、種々の育成方法を用いて単結晶育成を行う。

- (1) 超硬材料：硬度のコントロールが可能な実用的超硬材料を得ることを目的に、新規ホウ化物の探索および結晶構造と物性との相関について結晶化学研究を進める。
- (2) エネルギー関連材料：熱電変換材料の実用材料になり得る新規化合物の探索を目指す。希土類元素を含む遷移金属ホウ化物、複合酸化物を対象に系統的な結晶合成を行い、その相安定性を含んだ生成領域を探索する。加えて、構造解析・物性評価を行い、エネルギー関連材料の開発方針を導き出す。
- (3) 多元系単結晶育成：規則-不規則変態や長距離・短距離秩序が起こる多元系金属間化合物および酸化物の単結晶育成を行う。

3.1.4 産学共同研究部

【成果】

本研究部は、平成 29 年 4 月に千星聡准教授（産学官広域連携センター兼務）が着任し、四名が業務に携わっている。新素材共同研究開発センターは、平成 28 年度に産学共同研究部が発足し、共同研究成果の産業界への橋渡し、新素材共同研究開発センターが所有する装置の産業界への開放、そして本所の様々な産学連携業務に参画することで、産業界への貢献を目指している。

平成 29 年度の一つ目の成果は、共同利用・共同研究に取り組む学内および学外教員、ならびに所外研究者が得た研究成果を産業界に橋渡しするための具体的作業として、平成 31 年の共同利用募集要項から、利用者の承諾を得たうえで、共同研究成果の産業界へ紹介する旨を記載することとした点である（最終的にはセンター運営委員会での承認が必要）。産業界への情報発信を希望する利用者については、産学官広域連携センターと連携し、企業が集約する関西にて、大阪府産業振興機構が運営する金属系新素材試作センター会員（287 社）をはじめ、産学官広域連携センターホームページや News Letter（季刊、1500 部発行）を用いて、研究成果の発信を行う。二つ目は、センター所有の装置を産業界が利用できる仕組み造りに着手した点である。装置の開放を通して、産業界に大学への理解を深めて頂くだけでなく、利用料収入を得ることで年々減額する運営交付金の補填にも役立つ。すでに所内の関係組織ならびにテクニカルサポートセンターと協議を重ねており、内規作成・利用料金策定・開放装置広報等の準備を進めている。そして三つ目は、当部を、企業からの技術相談に関しての所の受け皿の一つに位置付ける点である。上記のうち三名の教員は産学官広域連携センターを兼務していることから、企業からの技術相談対応の実績があり、相談内容によっては、新素材共同研究開発センターの装置や技術知見等のリソースを利用して対応している。現在、本所としての産業界からの技術相談窓口は整備中であるが、当面は当研究部でも産業界からの技術相談に対応する。

【計画】

平成 30 年度は産業界に向けた研究成果の情報発信の仕組み作り、産業界へのセンター装置貸出システムの構築、そして本所における企業からの技術相談に対するセンターとしての取り組み方の決定などを実施する。特に、最初の仕組み作りと、最後の技術相談の受け入れ態勢構築は、産学官広域連携センターの協力が不可欠で、当該センターとの連携を密にする。また、平成 30 年度の金研夏期講習会は研究部の正橋教授が担当することから、企業参加者に対し、センターの保有する研究シーズやセンターの開放装置などの情報紹介を行う。さらに、宮城県工業技術センターや東北経済産業局と連携し、ホームページやメールマガジンを通して宮城県や東北地区の企業への広報活動を実施し、産業界への当センターの活動紹介を検討する。以上の活動を通して、新素材共同研究開発センターの産業界との連携を深めることを目指す。

3.2.1 物質合成ステーション

金属系バルク材，薄膜，リボン，粉末作製装置からセラミックス合成装置まで，多種多様な物質合成・作製装置を所有・管理している。

- 極微細加工用電子描画・エッチング装置
- 多元系反応スパッタ装置
- 高速反射電子解折装置
- 複合イオンビーム成膜装置
- 多段制御化学気相析出装置
- 超高温浮遊溶解型複合セラミックス作製装置

- 電極作製装置
- 熱間加工再現試験機
- 放電プラズマ焼結装置
- 電子ビーム溶解装置
- 高圧ガス噴霧装置
- 高周波溶解式傾角铸造装置
- 単ロール液体急冷装置



<平成 29 年度の活動>

本年度は，物質合成ステーションに設置している装置群のうち，以下の装置について改良および移設等を行った。傾角铸造装置については，電源容量の限界により溶解可能な合金元素に制限があったが，平成 28 年度に行った部品交換および冷却性能の改良により，より高融点合金においても溶解铸造が可能となった。また改造に伴い一部露出していた回路基板に，アクリルカバーを被覆し安全性を高めた。高圧ガス噴射装置については，平成 28 年度に行った，高周波発振ワークコイルの大口徑化後に運用を開始し，複数の合金系で実証を行った。さらに，従来機よりワークディスタンスの大きい放電プラズマ焼結機（SPS-3.20MK-IV）を，旧プロジェクト棟から当センター内（2 号館地下 1 階 B04 室）へ移設した。併せて，油圧ユニットのオイル漏れが見つかったため，破損部品の交換および油圧ユニットのオーバーホールを実施した。現在，この装置は平成 31 年度からの共同利用装置として運用できるように整備・調整を行っている。

3.2.2 性能評価ステーション

構造解析用の各種X線回折装置や試料の定性・定量分析を行う装置群に加え，熱分析装置や磁気特性評価装置等も取り揃えている。

- 磁気特性評価システム
- 高温硬度計
- 回転対陰極強力 X 線発生装置
- 微小部 X 線回折装置
- 試料水平式エックス線回折装置
- X 線光電子分光分析装置(XPS)
- 電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)
- フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザー(FE-EPMA)

- 走査電子顕微鏡(W-SEM)
- 超伝導量子干渉計(SQUID)
- インストロン引張試験装置
- 示差走査熱量測定装置(DSC)
- 多目的 X 線構造解析装置
- 微小単結晶構造解析装置
- 高輝度エックス線微小部構造解析装置
- 温度可変磁化測定装置(VSM)



<平成 29 年度の活動>

本年度は，性能評価ステーションの装置として，汎用型熱分析測定システム(DTA, DSC, TMA)，背面反射デジタル CCD ラウエカメラ，熱電特性評価装置を新たに加えた。また低温用 DSC 装置も整備し，液体窒素を冷媒として -120℃程度まで安定測定が可能となった。背面反射デジタル CCD ラウエカメラでは，放電加工機と共通のゴニオステージを使用することから，方位を決定した試料をそのまま放電加工機で切断することが出来る。熱電特性評価装置では，室温～800℃の温度範囲で4端子法による電気抵抗測定と定常直流法によるゼーベック係数の同時測定が可能である。電気抵抗測定のみであれば，温度を連続的に可変しながら測定できるプログラムも装備している。また，温度可変磁化測定装置(VSM)には漏水センサーを取り付け，安全対策を実施した。さらに，以前より不具合のあった FE-EPMA の制御用 PC の HDD や UPS 用バッテリー，XPS 装置のターボポンプなどの更新を行った。

3.2.3 結晶作製ステーション

単結晶育成用の母合金作製装置および金属合金・化合物や酸化物などの各種単結晶育成装置群を所有・管理している。

- 液相凝固制御装置
- 水平磁場印加型単結晶引上装置
- ブリッジマン方式単結晶作製装置
- 光学式浮遊帯域熔融炉
- 電子ビーム式浮遊帯域熔融装置
- 高周波加熱単結晶作製装置
- 真空高温炉
- 高周波溶解炉
- 汎用アーク溶解炉
- 横型帯域熔融アーク炉
- 高温反応焼結炉
- フラックス法単結晶育成炉
- μ -PD 結晶作製装置



<平成 29 年度の活動>

結晶作製ステーションでは、合金をはじめ金属間化合物、酸化物等の多結晶作製から、単結晶育成まで実施している。本年度の主な活動の一つとして、回転引き上げ法、およびフラックス法による希土類系複合酸化物の単結晶育成や、Ti 系高融点合金のアーク溶解などを行った。浮遊帯域熔融法により育成方向に意図的に濃度勾配を導入した Fe-Ni 系合金単結晶を作製し、育成した合金棒の組成および相分布を評価した。また、光学式浮遊帯域熔融炉の浮遊帯域近傍の温度勾配を緩和させる機構を導入し、検証実験を実施した。装置の改修として、ブリッジマン方式単結晶作製装置の冷却塔のオーバーホールを完了した。

4. 研究成果報告

4.1 専任教員の成果

4.1.1	教授	正橋 直哉	(成果リスト/成果報告書/代表論文概要)
4.1.2	准教授	湯蓋 邦夫	(成果リスト/成果報告書/代表論文概要)
4.1.3	准教授	梅津 理恵	(成果リスト/成果報告書/代表論文概要)
4.1.4	准教授	千星 聡	(成果リスト/成果報告書/代表論文概要)
4.1.5	助教	吉年 規治	(成果リスト/成果報告書/代表論文概要)
4.1.6	助教	張 岩	(成果リスト/成果報告書/代表論文概要)

4.2 兼任教員の成果

項目別件数一覧

4.3 客員教員の成果

4.3.1	客員教授	Wei Zhang
4.3.2	客員教授	Vladimir Khovaylo
4.3.3	客員准教授	多根 正和

4.1.1 正橋直哉教授 成果リスト

A. 雑誌・論文掲載

- ① N. Masahashi, Y. Mori, H. Tanaka, A. Kogure, H. Inoue, K. Ohmura, Y. Kodama, M. Nishijima, E. Itoi, S. Hanada, "Study of bioactivity on a TiNbSn alloy surface" *Thin Solid Films*, 639 (2017) 22-28.
- ② H. Fujisawa, Y. Mori, A. Kogure, M. Kamimura, N. Masahashi, S. Hanada, E. Itoi, "Effects of elastic intramedullary nails composed of a new β -type Ti-Nb-Sn alloy with low Young's modulus on fracture healing in mouse tibiae" *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, (2018) <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34064>.

B. 国内学会発表

- ① 千星聡, 石黒三岐雄, 正橋直哉, 岩瀬彰宏, 高杉隆幸「抽出分離を利用した時効析出型 Cu-Ni-Si 合金の組織解析」, 日本金属学会 2017 年秋期 (第 161 回) 講演大会, 2017.9.6, 北海道大学 (北海道札幌市)
- ② 井上博之, 正橋直哉, 花田修治「硫酸中での純 Ti および Ti-Nb-Sn 合金の高電位域での電気化学挙動」2017 年電気化学秋季大会, 2017.9.10, 長崎大学文教キャンパス (長崎県長崎市)
- ③ 正橋直哉, 森優, 井樋英二, 田中秀達, 小暮敦史, 井上博之, 花田修治「TiNbSn インプラント材の骨伝導性」, 日本バイオマテリアル学会東北地域講演会, 2017.9.25, 東北大学金属材料研究所 (宮城県仙台市)
- ④ 井上博之, 正橋直哉, 花田修治「低弾性チタン合金 Ti-Nb-Sn 製の髄内釘による内固定は骨癒合を促進する」, 電気化学会第 85 回大会, 2018.3.10, 東京理科大学葛飾キャンパス (東京都葛飾区)

C. 競争的資金

- ① JSPS 科研費, 15H04138 (研究代表者)
- ② JSPS 科研費, 15K10428 (研究分担者)

D. 特許

- ① 登録 5635159, 「体内埋設用インプラント及びその製造方法」, 花田修治, 正橋直哉, 長谷川正

E. 報道

- ① 「ものづくり基礎講座を開催」, 2017.7.28, 鉄鋼新聞
- ② 「産学官連携のフューチャープラン」, 2017.11.16, 産業新聞
- ③ 「産学連携を取り巻く環境と見通し」, 2018.3.13, 日刊産業新聞

F. 依頼講演

- ① 「人工股関節ステム用新規チタン合金の研究」, 2017.4.27, 兵庫県立大学姫路ターミナルスクエア
- ② 「組成分析の基礎」, ものづくり基礎講座 (第 50 回技術セミナー) 『金属の魅力をみなおそう観察・分析編 第 2 回』, 2017.7.25, クリエイション・コア東大阪
- ③ 「産学官広域連携センターの活動紹介」, 産学官広域連携センターキックオフフォーラム, 2017.8.4, ウェスティンホテル仙台グラウンドボールルーム
- ④ 「環境浄化と生体適合機能を備えた新規チタン合金の紹介」, RE 研究会, 2017.8.28, 新日鉄住金 RE
- ⑤ 「TiNbSn インプラント材の骨伝導性」, 日本バイオマテリアル学会東北地区交流会, 2017.9.25, 東北大学金属材料研究所
- ⑥ 「チタンとチタン合金」, 兵庫県立大学匠の技プロジェクト, 2017.11.10, 兵庫県立大学姫路ターミナルスクエア
- ⑦ 「TNS 合金の骨伝導性の改善-TiO₂ 担持の効果」, TNS システム治験症例報告会, 2017.12.7, 仙台勝山館
- ⑧ 「破壊の基礎」, ものづくり基礎講座 (第 53 回技術セミナー) 『金属の魅力をみなおそ

- う 第三弾 観察・分析編 第四回』, 2018.2.2, クリエイション・コア東大阪
⑨ 「自動車用金属材料」, 東北地域ものづくり企業基礎力向上セミナー
(ものづくり基礎講座 (第 55 回技術セミナー)), 2018.3.23, 東北大学金属材料研究所

G. 教育活動

① 講義

- (1) 東北大学工学研究科
「応用構造材料学」
「材料表面界面科学」
- (2) 兵庫県立大学 (非常勤講師)
「金属材料組織学」
- (3) 大阪府立大学 (非常勤講師)
「マテリアル特殊講義 II」

② 学生指導

東北大学医学研究科博士課程 1 名

H. その他

① 企業との共同研究

7 社

② 技術相談

85 件

③ 上市化

実用化 1 件, サンプル出荷 2 件

成果報告書

TiNbSn インプラント材の骨伝導性の研究

正橋直哉¹⁾, 森優²⁾, 田中秀達²⁾, 小暮敦史²⁾, 井上博之³⁾, 井樋栄二²⁾, 花田修治¹⁾

¹⁾ 金属材料研究所, ²⁾ 東北大学医学系研究科, ³⁾ 大阪府立大学工学研究科

低ヤング率を有する生体安全性に優れた TiNbSn 合金に骨伝導性を付与するために、陽極酸化による表面改質を検討している。これまでの実験から骨伝導性の改善には、陽極酸化 TiO₂ の担持が有効であることが明らかになったが、その理由は高い結晶性の TiO₂ は骨の構成物質を固溶することに加え、膜中のポアがこれらの物質の偏析サイトになるためというモデルを提案した。本稿では、この提案に至った、硫酸電解浴で成膜した TiO₂ の膜質と *in vivo* および *in vitro* 実験結果について報告する。

【1】緒言

インプラント材料には生体安全性に優れた Ti の利用が年々増加している。インプラント材料の課題は、繰返しや衝撃により発生する摩耗粉や、溶出する金属イオンによる生体への悪影響である。著者グループは生体適合性に優れ、金属素材との密着性に優れた陽極酸化 TiO₂ のインプラントコーティングを提案している。著者等の開発した応力遮蔽を抑制する低ヤング率 TiNbSn 表面に陽極酸化法で TiO₂ を担持し、*in vivo* および *in vitro* 実験から、骨伝導性の確保を確認した¹⁾。本稿では、このメカニズムを解明するために、電解浴組成を変えた電気化学実験と *in vivo* および *in vitro* 実験を行ったので報告する。

【2】実験方法

組成調整による near β 合金を TMCP により、bcc $\langle 011 \rangle$ に配向制御を施し、ヤング率 55 GPa の TiNbSn 合金を作製した。合金ディスクに機械研磨を施して陽極とし、1M の硫酸電解浴にて、210V で 30 分の陽極酸化を行った。陽極酸化材 (AO) と 80°C で 48 時間の温水処理材 (HW) に対し、Hank's 液に 7 日間浸漬し、ハイドロキシアパタイト (HA) 生成を調査した。またロッド状に加工し、上記と同じ処理を施した後、白色家兎大腿骨髄管に埋込み、飼育後に屠殺し、インプラント材と骨との密着強度を調査した。

【3】結果

図 1 に、陽極酸化時の電位・電流・浴温度の経時変化を示す。設定電位の 210V までは定電流制御、設定電位後に定電位制御とした結果、約 12 分後には設定電位に到達し電流値は徐々に低下する。一方、浴温度は水冷ジャケットで 10°C に冷却しているにもかかわらず、設定電位到達時まで増加する。陽極酸化膜にはサブミクロンサイズのポアを多数内包し、結晶性の高いルチル型 TiO₂ を形成していた (図 2)。内包するポアは電離した水酸基から生成した酸素イオンが膜中で酸素分子になって消散したことに起因すると考えられる。このような酸化膜に *in vitro* 試験を施した結果、図 3 の様な球状析出物が表面を被覆し、薄膜 XRD, WDX, XPS 分析の結果、HA であることが判明した。これは、酢酸電解浴で成膜した陽極酸化膜の *in vitro* 実験結果²⁾と同じで、陽極酸化 TiO₂ 担持による生体適合性の付与がうかがえる。この HA 析出は AO 材でも HW 材でも同様に観察できることから、成膜後の HW 処理は不要であることが判る。そこで TiNbSn 合金製のロッドに同じ陽極酸化処理を施して、

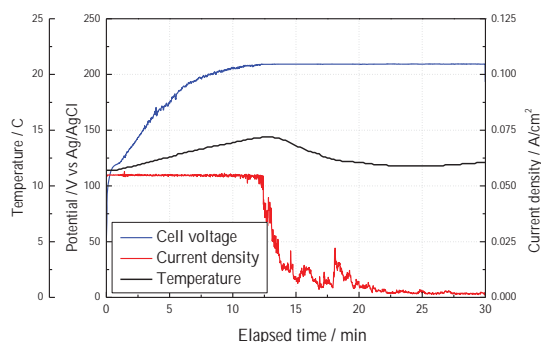


図 1 陽極酸化時の電位・電流・浴温度の経時変化

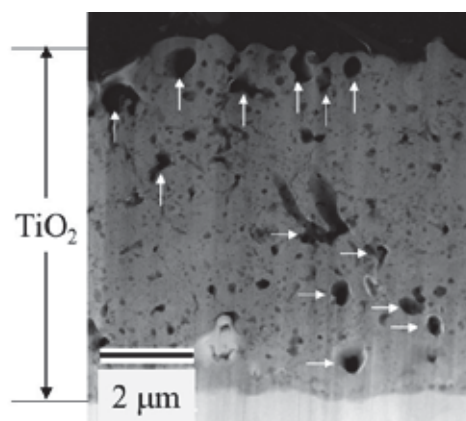


図 2 陽極酸化膜の断面 TEM 像 (白矢印はポア)

白色家兔を対象とした *in vivo* 実験を行った。図 4 は 6 週間飼育後の金属ロッドの引抜強度を、酢酸電解浴の実験結果¹⁾とあわせてまとめたものである。陽極酸化を施すことで、施していない場合より引抜強度が増加していることから、TiO₂ 担持による骨伝導性の改善が明らかとなった。さらに、硫酸電解浴で成膜した試料の方が酢酸電解浴で成膜した試料よりも引抜強度が高く、両酸化膜の膜質が骨伝導性に関与することがうかがえる。そして、酢酸電解浴で HW 材を施した試料より、硫酸電解浴で成膜した AO 材の方が、引抜強度が高く、硫酸電解浴で成膜することで、HW 処理などの後処理を施すことなしに骨伝導性を著しく改善できることが判る。そこで *in vivo* 試験後の AO 材について、TiNbSn 合金表面 TiO₂ と骨の界面近傍を FIB にてサンプリングし、その組成観察を行った。図 5 は断面 TEM HAADF 像と、Ca と P の組成マッピング像だが、膜中に Ca と P は均一に分布するが、さらに白矢印で示したポアに Ca や P が濃化していることが判る。すなわち、TiO₂ 上に生成した骨成分である Ca と P が TiO₂ 中に浸透し、膜中では内包するポアがこれらの元素を scavenging していることが明らかとなった。以上の実験結果から、硫酸電解浴で成膜した陽極酸化 TiNbSn 合金は骨伝導性に優れ、その理由として、結晶性の高い TiO₂ による Ca や P の平衡固溶に加え、内包するポアへの偏析により、物質間の構成元素の移動が促進されたためと考察した。すなわち、従来、骨伝導性の改善に必要とされてきた HW 処理³⁾は不要で、HW 処理による TiO₂ 表面の水酸化が骨伝導性改善の原因とする説明ではなく、平衡化での TiO₂ への骨構成元素の浸透が関与すると提案する。

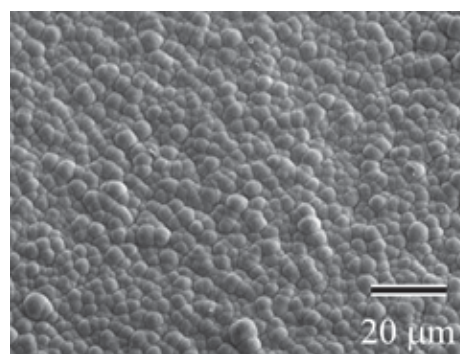


図 3 *In vitro* 試験後の表面組織

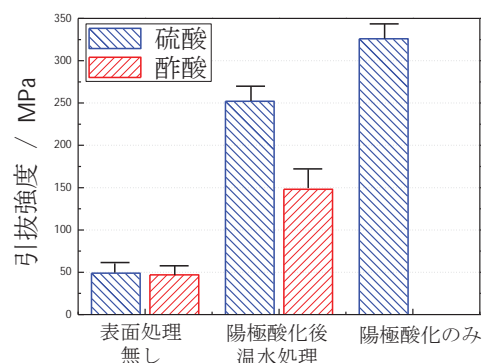


図 4 *In vivo* 試験後の表面処理を施した TiNbSn 合金の引抜強度

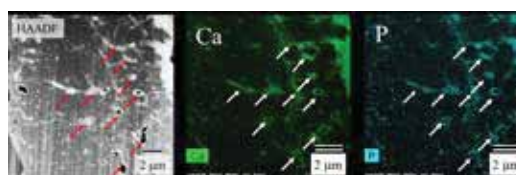


図 5 *In vivo* 試験後の断面 TEM HAADF 像と Ca および P の組成マッピング像 (白矢印はポア)

【4】結論

インプラント用 TiNbSn 合金の骨伝導性を改善するために、硫酸電解浴で陽極酸化処理により TiO₂ を担持した。 *In vitro* 試験から TiO₂ 上での HA 生成を確認し、同処理材を白色家兔の大腿骨髄管にインプラントし、所定の期間保持後の引抜強度を調べた結果、処理材が高い引抜強度を示し骨伝導性の改善を確認した。この原因として、硫酸電解浴で成膜した陽極酸化 TiO₂ の高い結晶性により、平衡する Ca や P の固溶度が増加すると共に、膜中のポアへの偏析により、骨構成元素の TiO₂ への浸透が促進されたためと考察した。

<引用文献>

- (1) H. Tanaka, Y. Mori, A. Noro, A. Kogure, M. Kamimura, N. Yamada, S. Hanada, N. Masahashi, E. Itoi, PLoS One 11 (2016) e0150081-11.
- (2) N. Masahashi, Y. Mori, H. Tanaka, A. Kogure, H. Inoue, K. Ohmura, Y. Kodama, M. Nishijima, E. Itoi, S. Hanada, Thin Solid Films, 639 (2017) 22-28.
- (3) X. Cui, H.M. Kim, M. Kawashita, L. Wang, T. Xiong, T. Kokubo, T. Nakamura, J. Mater. Sci. Mater. Med. 19 (2008) 1767-1773.

<謝辞> 試料作製を担当した東北大学 松田優氏、永野勇氏、評価を担当した、大村和世氏、成田一生氏、兒玉由美子博士、西嶋雅彦博士、陽極酸化実験に協力頂いた大阪府立大学 井上博之准教授に謝意を表す。

Study of bioactivity on a TiNbSn alloy surface

N. Masahashi^a, Y. Mori^b, H. Tanaka^b, A. Kogure^b, H. Inoue^c, K. Ohmura^a, Y. Kodama^a, M. Nishijima^a, E. Itoi^b, S. Hanada^a

^a Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

^b Department of Orthopaedic Surgery, Tohoku University Graduate School of Medicine, Sendai 980-8575, Japan

^c Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai, Osaka 599-8531, Japan

The microstructure and surface chemistry of titanium dioxide on TiNbSn alloy, prepared by anodic oxidation in acetic acid electrolytes and subsequent hot water (HW) treatment, have been studied to determine the effect of HW treatment on bioactivity. HW treatment promotes TiO₂ formation and photo-induced properties were observed on the anodic oxide. Cross-section energy dispersive spectroscopy analysis of the implanted anodic TiNbSn treated with HW revealed the penetration of the constituent elements of bone, Ca and P, into TiO₂, which was attributed to the high bonding strength between the bone and the implanted alloy. It is proposed that the high bioactivity observed as a result of HW treatment can be ascribed to the evolution of a crystallized anodic oxide TiO₂, which promotes incorporation of the primary ingredients of a bone in the oxide.

Thin Solid Films, 639 (2017)22-28

We have studied the bioactivity of an anodized TiNbSn alloy to provide osseointegration to the alloy. As-anodic oxide (AO) is not crystallized and the HW treatment promotes crystallization of anatase TiO₂, whereas the treatment is not enough to construct a perfectly crystallized TiO₂ as that formed by the annealed oxide (AN). This was confirmed by the photo-induced properties of the oxide: lower contact angles (Fig. 1(a)) and superior photoactivity (Fig. 1(b)) in both HW and AN are observed compared with AO. The characteristics are observed in crystalline but not in amorphous, because the defects in TiO₂ could act as a recombination site for the photo-generated electron and hole pairs.

Fig. 2 shows SEM micrograph and elemental mapping of Ti, Nb, O, Ca, and P. It is noted that the P abundance in the selected TiNbSn region is due to the close values of the characteristic X-ray energies of P K α (2.013 keV) and Nb L α (2.166 keV). The absence of P in the region was confirmed from additional experiments. Ti is distributed in both the TiO₂ layer and TiNbSn, but not in the bone, indicating that Ti does not penetrate into the bone. Ca was detected in TiO₂ locally and a homogeneous distribution of P was found in TiO₂. The composition of Ca and P in TiO₂, marked by the square in the SEM micrograph was 10.5 at% and 5.3 at%, respectively. It is noteworthy that both Ca and P are detected in TiO₂, indicating that a penetration of these elements occurs from the bone to TiO₂. This result provides an appropriate the explanation for the high bonding strength between an animal bone and the implanted alloy [1]. It is considered that a high bonding strength between the bone and implant is attributed to the penetration of constituent elements in bone into TiO₂, and the bioactivity originates from an acceleration of crystalline TiO₂ formation by HW treatment. On the other hand, the mechanism of HW treatment should be considered, because hydroxylation of the treated surface [2] was not confirmed by the present study. Further study focusing on ability of bone ingredients incorporation in TiO₂ has been in progress.

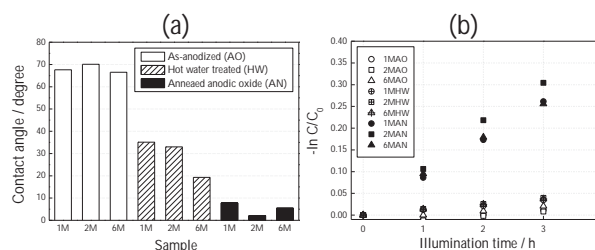


Fig. 1. Contact angle under UV illumination (a) and degradation rate of MB in the bleaching test with illumination time (b) for AO, HW, and AN

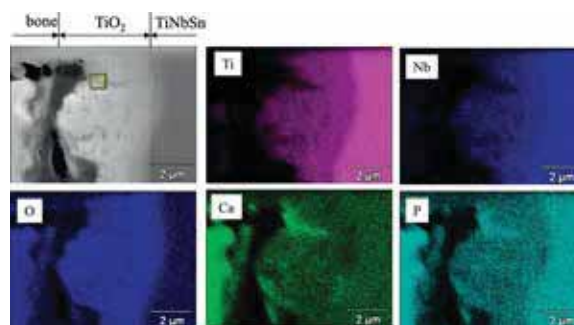


Fig. 2. SEM image and EDX mapping of Ti, Nb, O, Ca, and P near the rabbit bone and the implanted TiNbSn rod.

References

- [1] X. Cui, H.M. Kim, M. Kawashita, L. Wang, T. Xiong, T. Kokubo, T. Nakamura, J. Mater. Sci. Mater. Med. 19 (2008) 1767-1773.
- [2] H. Tanaka, Y. Mori, A. Noro, A. Kogure, M. Kamimura, N. Yamada, S. Hanada, N. Masahashi, E. Itoi, PLoS One 11 (2016) e0150081-11.

4.1.2 湯蓋邦夫准教授 成果リスト

A. 雑誌・論文掲載

- ① S. Ou, D. Ma, Y. Li, K. Yubuta, Z. Tan, Y. Wang, W. Zhang, "Fabrication and electrocatalytic properties of ferromagnetic nanoporous PtFe by dealloying an amorphous Fe₆₀Pt₁₀B₃₀ alloy" *J. Alloys Compd.*, 706 (2017) 215-219.
- ② Y. Miyazaki, H. Hamada, K. Hayashi, K. Yubuta, "Crystal structure and thermoelectric properties of lightly vanadium-substituted higher manganese silicides (Mn_{1-x}V_x)Si_γ" *J. Electron Mater.*, 46(2017) 2705-2709.
- ③ K. Teshima, Y. Hara, K. Yubuta, S. Oishi, K. Domen, M. Hojamberdiev, "Application of flux method to the fabrication of Ba₅Ta₄O₁₅, Sr₅Ta₄O₁₅, Sr₂Ta₂O₇, and BaTaO₂N polycrystalline films on Ta substrates" *Cryst. Growth Des.*, 17 (2017) 1583-1588.
- ④ K. Kawashima, M. Hojamberdiev, C. Stabler, D. Vrankovic, K. Yubuta, R. Riedel, K. Domen and K. Teshima, "Perovskite Sr_{1-x}Ba_xW_{1-y}Ta_y(O,N)₃: synthesis by thermal ammonolysis and photocatalytic oxygen evolution under visible light" *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 6 (2017) 10 (1-11).
- ⑤ K. Hayashi, K. Ohoyama, N. Happo, T. Matsushita, S. Hosokawa, M. Harada, Y. Inamura, H. Nitani, T. Shishido, K. Yubuta, "Multiple-wavelength neutron holography with pulsed neutrons" *Sci. Adv.*, 3 (2017) e1700294 (1-7).
- ⑥ M. Hojamberdiev, M.F. Bekheet, J.N. Hart, J.J.M. Vequizo, A. Yamakata, K. Yubuta, A. Gurlo, M. Hasegawa, K. Domen, K. Teshima, "Elucidating the impact of A-site cation change on photocatalytic H₂ and O₂ evolution activities of perovskite-type LnTaON₂ (Ln = La and Pr)" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017) 22210-22220.
- ⑦ P. Shankhari, J.P. Scheifers, M. Hermus, K. Yubuta, B.P.T. Fokwa, "Unexpected trend deviation in isoelectronic transition metal borides A₃T₅B₂ (A = group 4, T = group 9): Ti₃Co₅B₂- vs. perovskite-type studied by experiments and DFT calculations" *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 643 (2017) 1551-1556.
- ⑧ Y. Kakefuda, K. Yubuta, T. Shishido, A. Yoshikawa, S. Okada, H. Ogino, N. Kawamoto, T. Baba, T. Mori, "Thermal conductivity of PrRh_{4.8}B₂, a layered boride compound" *APL Mater.*, 5 (2017) 1261031 (1-7).

B. 国内学会発表

- ① 竹内章 他, 「4元および5元系完全等原子分率高エントロピー合金に対する分子動力学シミュレーションによる全構成元素の臨界サイトパーコレーションの検証」, 日本金属学会 2017年秋期(第161回)講演大会, 2017.9.6, 北海道大学(北海道札幌市)
- ② 梶谷剛 他, 「粉末中性性回折と高分解能電顕による n-および p-型半導体 Y_xAl_yB₁₄ の構造解析」, 第14回日本熱電学会学術講演会, 2017.9.11, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)
- ③ 掛札洋平 他, 「ボライド化合物 PrRh_{4.8}B₂ の熱伝導率測定」, 応用物理学会秋期学術講演会(第79回), 2017.9.18, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)
- ④ 森孝雄 他, 「ホウケイ化合物結晶の熱電的性質: 乱れと異方性」, 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム, 2017.9.19, 神戸大学(兵庫県神戸市)
- ⑤ 湯蓋邦夫 他, 「β型 TmAlB₄ 化合物中のα相インターグローース構造の HAADF-STEM 観察」, 第12回日本フラックス成長研究発表会, 2017.12.8, 関東学院大学 KGU 関内メディアセンター(神奈川県横浜市)
- ⑥ 菅原孝昌 他, 「浮遊帯域溶融法による育成方向に濃度勾配を有する Fe-Ni 系合金単結晶の作製」, 第12回日本フラックス成長研究発表会, 2017.12.8, 関東学院大学 KGU 関内メディアセンター(神奈川県横浜市)
- ⑦ 岡田繁 他, 「クロムケイ化合物の結晶育成に対する金属フラックスによる影響」, 第12回日本フラックス成長研究発表会, 2017.12.8, 関東学院大学 KGU 関内メディアセンター(神奈川県横浜市)
- ⑧ 神津薫 他, 「アーク溶融法による固溶体 R(Al,Cr,Fe)B₄(R=Er,Ho)化合物の合成と磁化率」, 第12回日本フラックス成長研究発表会, 2017.12.8, 関東学院大学 KGU 関内メディアセンター(神奈川県横浜市)
- ⑨ 山崎貴 他, 「MgAlB₁₄ タイプを有する Li 或いは Na 含有したアルミニウム 14 ホウ化

- LAIB₁₄(L=Li,Na)の作製と物理的性質」, 第 12 回日本フラックス成長研究発表会, 2017.12.8, 関東学院大学 KGU 関内メディアセンター (神奈川県横浜市)
- ⑩ 宍戸統悦 他, 「ThCr₂Si₂ 型基調の化合物の合成および相安定性」, 第 12 回日本フラックス成長研究発表会, 2017.12.8, 関東学院大学 KGU 関内メディアセンター (神奈川県横浜市)
- ⑪ 宍戸統悦 他, 「β-Ga₂O₃ ナノマテリアルの調製および評価」, 第 12 回日本フラックス成長研究発表会, 2017.12.8, 関東学院大学 KGU 関内メディアセンター (神奈川県横浜市)
- ⑫ P. Sauerchnig 他, 「Effect of transition metal seeding on thermoelectric properties of SmB₆₆ single crystals」, 第 12 回日本フラックス成長研究発表会, 2017.12.8, 関東学院大学 KGU 関内メディアセンター (神奈川県横浜市)

C. 国際学会発表

- ① P. Rogl, P. Sauerchnig, M. Gürth, A. Grytsiv, G. Rogl, E. Bauer, J. Vrestal, V. Romaka, K. Yubuta, "Hf-Free High ZT Thermoelectrics based on Half Heusler {Ti,Zr}NiSn Alloys", 36th International Conference on Thermoelectrics (ICT 2017), 2017.8.1, Pasadena (U.S.A)
- ② K. Yubuta, T. Mori, A. Leithe-Jasper, H. Borrmann, Y. Grin, S. Okada, T. Shishido, "HAADF-STEM observation for intergrowth structure of α-phase in β-type TmAlB₄ compound", 19th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, 2017.9.4, Freiburg (Germany)
- ③ Y. Kakefuda, K. Yubuta, T. Shishido, S. Okada, N. Kawamoto, T. Baba, T. Mori, "Thermal conductivity of PrRh_{4.8}B₂, a layered boride compound", 19th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, 2017.9.4, Freiburg (Germany)
- ④ T. Yamasaki, K. Kouzu, S. Okada, K. Yubuta, A. Nomura, Q. Guo, T. Shishido, A. Yoshikawa, T. Mori, P. Rogl, "Crystal Growth and Physical Properties of R(Al_{1-x}T_x)B₄ (R = Tm, Yb ; T = Cr, Fe)", 19th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, 2017.9.4, Freiburg (Germany)
- ⑤ K. Kouzu, T. Yamasaki, S. Okada, K. Yubuta, A. Nomura, T. Shishido, A. Yoshikawa, T. Mori, P. Rogl, "Growth and Some Properties of AlMgB₁₄-type crystal obtained by Al-self flux", 19th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, 2017.9.4, Freiburg (Germany)
- ⑥ T. Yamasaki, K. Kouzu, T. Mori, S. Okada, A. Nomura, T. Shishido, K. Yubuta, A. Yoshikawa, P. Rogl, "Synthesis and magnetic susceptibility of YCrB₄-type compounds by arc-melting method", 21st International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE'18), 2018.3.26, Vienna (Austria)
- ⑦ K. Kouzu, T. Yamasaki, S. Okada, T. Mori, T. Shishido, K. Yubuta, A. Yoshikawa, P. Rogl, "Crystal growth and physical properties of Lu(Al_{1-x}T_x)B₄ (T = Cr, Fe) by Al-self flux", 21st International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE'18), 2018.3.26, Vienna (Austria)
- ⑧ S. Okada, K. Kouzu, T. Yamasaki, T. Mori, T. Shishido, K. Yubuta, G. Rogl, P. Rogl, "Crystal growth and some property of Tm(Al_{1-x}Mo_x)B₄ compound by Al-flux", 21st International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE'18), 2018.3.26, Vienna (Austria)
- ⑨ K. Yubuta, A. Yasuhara, K. Yamamoto, K. Hiraga, "Cs-corrected STEM Observation for Al-Rh-Cu Decagonal Quasicrystal", 21st International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE'18), 2018.3.26, Vienna (Austria)
- ⑩ T. Mori et al., "Magnetic Properties and Thermal Conductivity of Layered Borides", 21st International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE'18), 2018.3.26, Vienna (Austria)

D. 競争的資金

- ① JSPS 科研費, 24360284 (研究分担者)
- ② JST 戦略的創造研究推進事業, JPMJCR1322 (研究担当者)

成果報告書

3次元ボロンクラスターを有するホウ化物の局所構造

湯蓋邦夫¹⁾, 岡田繁²⁾, 森孝雄³⁾

¹⁾ 東北大学金属材料研究所, ²⁾ 国士舘大学, ³⁾ 物質・材料研究機構

特徴的な次元性ネットワーク構造をもつ金属-ホウ化物の相安定性を明らかにし、その構造変調が相安定性に及ぼす影響を解明することを目的として、3次元ボロンクラスターを含む α -AlB₁₂系において、透過型電子顕微鏡観察による局所構造解析を行った。結晶育成は、自己フラックス徐冷法で行った。Mg 添加した結晶では、(001)*逆格子面に平行に面状散漫散乱が現れている。Mg 添加によって、短距離秩序を含む結晶構造の変調が誘起されたものと考えられる。

【1】緒言

ホウ素は電気陰性度が大きく、多くの金属元素を相手に幅広くホウ化物を形成する。ホウ化物は、通常の原子価のみでは説明出来ない複雑な結晶構造を持つ。金属-ホウ素化合物は、そのナノ構造を反映した非常に興味深い磁気・輸送特性を引き起こすと考えられている。3次元ボロンクラスター(20面体クラスター)を内包する高濃度ホウ化物 α -AlB₁₂ (空間群 $P4_32_12$ (No. 96), 格子定数 $a = 10.158 \text{ \AA}$, $c = 14.270 \text{ \AA}$ [1])は、高温構造材料、熱中性子吸収用の原子炉材料、耐熱性半導体材料、硬質材料などへの応用が期待される。本研究では、自己フラックス法を用いて育成した α -AlB₁₂結晶の局所構造について検討した。

【2】実験方法

自己フラックス徐冷法を用いて、結晶育成を行った [2]。アルゴン雰囲気下で加熱して 1300 °C で 5 時間保持した後、徐冷した。Al フラックスは希塩酸に溶かして除き、ファセットを持った結晶 (Fig. 1) を取り出し、形状観察と電子回折および高分解能像観察を行った。

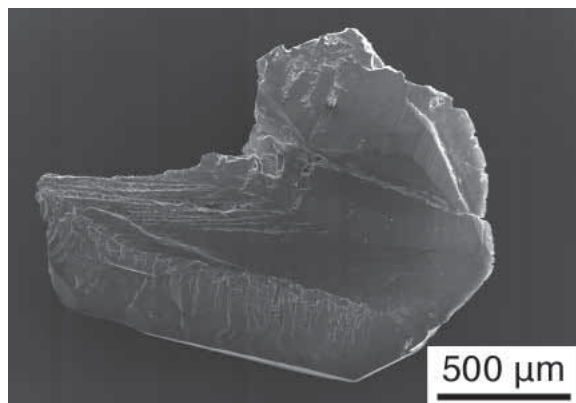


Fig.1 SEM micrograph of α -(Al,Mg)B₁₂ crystal.

【3】結果

Mg 添加条件で育成した結晶の電子回折パターンを Fig. 2 に示す。複数の結晶方位から観察した。白い矢印で示した方向に、弱い強度をもった線状の散漫散乱が現れている。これらは、未添加結晶では観察されなかった特徴である。また、超格子反射や衛星反射は観察されなかった。複数の結晶方位から観察した電子回折パターンに現れる散漫散乱の強度分布を検討したところ、この散漫散乱は、(00l)*逆格子面に平行な面状に存在していることがわかった。

実空間における原子配列に関する情報を得るために、高分解能電子顕微鏡観察を行った (Fig. 3)。観察方位は、[130]方向である。像を一見すると規則的なコントラストが存在しているが、Fig. 3 左挿入図のフーリエ変換像に示すように線状の弱い強度分布(電子回折パターンに現れているものと特徴が一致)が現れている。その線状強度分布を使って再変換によって得られた像が、Fig. 3 右図である。c 軸方向に沿って、不連続でワーム状のコントラストが見える。Fig. 3 右挿入図に、単結晶 X 線回折構造解析から決定された結晶モデルを元に、Al 原子サイトのみをプロットしたものである。結晶モデルを眺めると、ボロン 20 面体クラスターの空隙に、Al 原子が比較的近距離で連なっている領域がある。Mg がその空隙に配置されることによって、短距離秩序が生まれ、散漫散乱の発現に至ったと考えている。

STEM 観察も行ったが、電子線入射方向に沿ったチャネリングが弱いためか、HAADF-STEM 像ではほとんどコントラストが現れず、Mg および Al 原子の配列について、有効な情報は得られなかった。

【4】 結論

本研究では、Mg 添加 α -AlB₁₂化合物における局所構造について検討した。Mg 添加結晶には、未添加結晶では観察されていない(001)*面に平行な面状散漫散乱が存在することを明らかにした。今後は、熱伝導率など物性測定を行い、Mg 添加による原子配列への変調効果について検証する計画である。

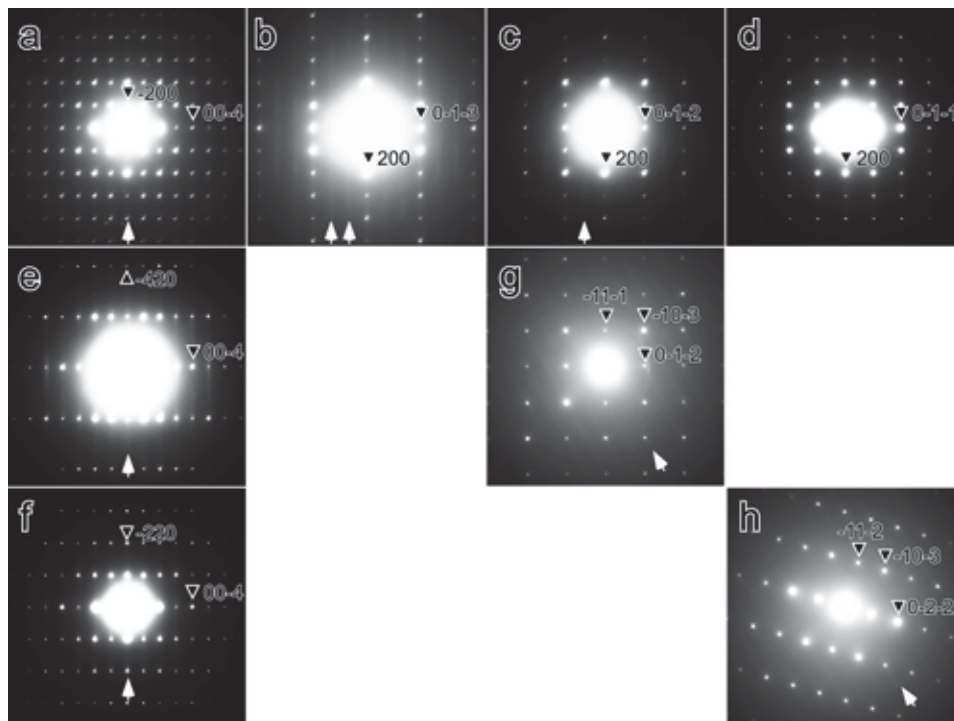


Fig.2 Selected area electron diffraction patterns of α -(Al,Mg)B₁₂ crystal.

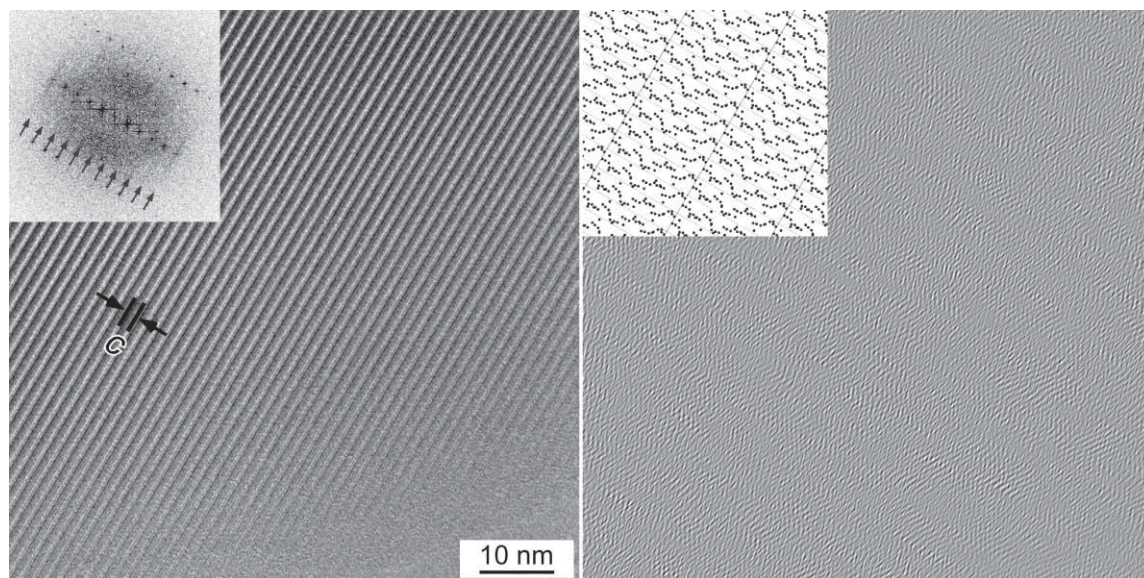


Fig.3 Observed (left) and image processed (right) HRTEM images of α -(Al,Mg)B₁₂ crystal, taken along the [130] direction.

<引用文献>

- (1) I. Higashi, T. Sakurai, T. Atoda J. Solid State Chem., 20 (1977) 67-77.
- (2) S. Okada, T. Atoda, Yogyo-Kyokai-Shi, 88 (1980) 547-553.

<謝辞> 結晶育成にご協力いただいた野村明子氏と菅原孝昌氏，組成分析にご協力いただいた村上義弘氏に謝意を表する。

Thermal Conductivity of PrRh_{4.8}B₂, a Layered Boride Compound

Y. Kakefuda^a, K. Yubuta^{b,*}, T. Shishido^b, A. Yoshikawa^b, S. Okada^c, H. Ogino^d, N. Kawamoto^a, T. Baba^a and T. Mori^{a,e,*}

^a National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0044, Japan

^b Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

^c Kokushikan University, Tokyo 154-8515, Japan

^d National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8568, Japan

^e University of Tsukuba, Tsukuba 305-8671, Japan

Transmission electron microscopy (TEM), specific heat, and thermal conductivity measurements were performed for PrRh_{4.8}B₂ single crystals. PrRh_{4.8}B₂ compound has a layered crystal structure, where PrRh₃B₂ blocks are separated by metal Rh honeycomb layers. The intercalation of the Rh honeycomb layers enhances the ferrimagnetic transition temperature. From area-selective picosecond thermoreflectance measurement, the cross-plane thermal conductivity of PrRh_{4.8}B₂ is estimated as 1.39 Wm⁻¹K⁻¹, much lower than other layered borides related with AlB₂.

APL Mater., 5 (2017) 126103 (1-7)

PrRh_{4.8}B₂ single crystals were synthesized by the molten Cu metal flux growth method [1]. The morphology of the grown PrRh_{4.8}B₂ single crystal was a hexagonal plate. The layered crystal structure of PrRh_{4.8}B₂ consists of two characteristic layers, CeCo₃B₂-type PrRh₃B₂-blocks and Rh honeycomb layers [2]. In the PrRh₃B₂ blocks with pseudo-hexagonal symmetry, the Rh Kagome layers exist between Pr-B layers.

Figure 1 shows (a) a high-resolution TEM (HRTEM) image taken along the [1-30] direction, (b) a corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern and (c) the atomic arrangement determined previously by single crystal X-ray diffraction analysis [2]. Sharp diffraction spots without superlattice and satellite spots or diffuse streaks appear in SAED pattern (Fig. 1(b)). This feature indicates that the atomic arrangement is well ordered without stacking faults. Three bright layers as indicated by smaller white arrowheads in Fig. 1(a) correspond to three Pr ones in the PrRh₃B₂-block. The partly-occupied Rh layers, the honeycomb nets, between PrRh₃B₂-blocks were not clearly observed as indicated by larger arrowheads, because of low occupation probability of two Rh sites (16*n* and 16/*n* positions).

The peak of the specific heat shows a shift toward higher temperature with magnetic field, consistent with the ferrimagnetic transition. Since the crystal structure of PrRh_{4.8}B₂ is basically the same with PrRh₃B₂ with additional Rh layers, as an interesting effect on the physical properties, the interlayer rhodium atoms are indicated to have a large effect on the electronic structure of PrRh_{4.8}B₂ by enhancing the magnetic ordering temperature. With the application of magnetic field, the peak shifts to higher temperatures.

Thermal conductivity of PrRh_{4.8}B₂ single crystal along the *c*-axis is 1.39 Wm⁻¹K⁻¹, more than one magnitude lower than those of other layered metal borides AlB₂ and α-TmAlB₄ [3]. The strong phonon depression can be considered to be due to the characteristic crystal structure of PrRh_{4.8}B₂, having PrRh₃B₂ blocks and Rh honeycomb layers with low occupation probability of Rh sites.

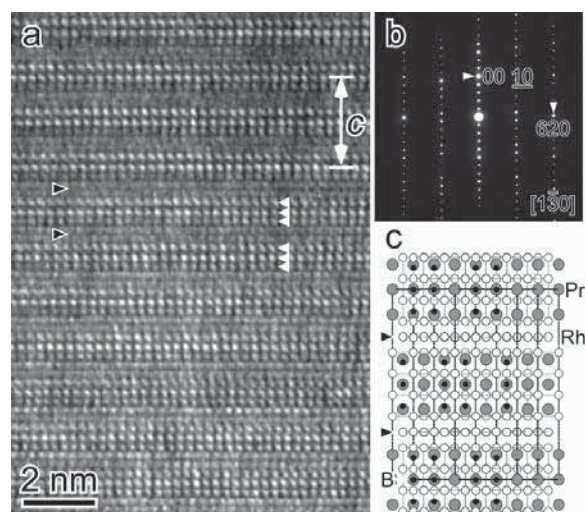


Fig.1 (a) an HRTEM image viewed along the [1-30] direction, (b) a corresponding SAED pattern, and (c) the atomic arrangement. Gray, white and black circles, and the thick rectangle lines in (c) indicate Pr, Rh and B atoms, and the unit cell, respectively. An arrow in (a) indicates the periodicity along the [001] direction. Smaller and larger arrowheads in (a) correspond to three Pr layers in the PrRh₃B₂-block and Rh honeycomb layers, respectively.

References

- [1] T. Shishido, I. Higashi, H. Yamauchi, S. Okada, K. Kudou, M. Oku, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compd.* **283**, 133 (1999).
- [2] I. Higashi, T. Shishido, H. Takei, T. Kobayashi, *J. Less Common Met.* **139**, 211 (1982).
- [3] X. J. Wang, T. Mori, I. Kuzmych-Ianchuk, Y. Michiue, K. Yubuta, T. Shishido, Y. Grin, S. Okada, D. G. Cahill, *APL Mater.* **2**, 046113 (2014).

4.1.3 梅津理恵准教授 成果リスト

A. 雑誌・論文掲載

- ① H. Okada, T. Sasaki, Y. Syoji, R.Y. Umetsu, "Phase stabilities and magnetic properties of Mn-deficient and Ge-substituted Mn_3Ga with $D0_{22}$ structure", *IEEE Trans. Magn.*, 53 (2017) 1000506 (1-6).
- ② Y. Mitsui, K. Koyama, M. Ohtsuka, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Watanabe, "High Field X-ray diffraction study for $Ni_{46.4}Mn_{38.8}In_{12.8}Co_{2.0}$ metamagnetic shape memory film", *Metals*, 7 (2017) 364 (1-9).
- ③ R.Y. Umetsu, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, "Evidence of the change in the density of states during the martensitic transformation of Ni-Mn-In metamagnetic shape memory alloys", *Metals*, 7 (2017) 414 (1-8).
- ④ Y. Adachi, Y. Ogi, N. Kobayashi, Y. Hayasaka, T. Kanomata, R.Y. Umetsu, X. Xu, R. Kainuma, "Temperature dependences of the electrical resistivity on the Heusler alloy system $Ni_2MnGa_{1-x}Fe_x$ ", *Metals*, 7 (2017) 413 (1-8).
- ⑤ A.N. Nwodo, R. Kobayashi, T. Wakamori, Y. Matsumoto, Y. Mitsui, R.Y. Umetsu, M. Hiroi, K. Takahashi, Y. Uwatoko, K. Koyama, "Magnetic Phase Transition of $Mn_{1.9}Fe_{0.1}Sb_{0.9}Sn_{0.1}$ ", *IEEE Magn. Lett.*, 9 (2018) 1400204 (1-4).
- ⑥ S. Yoshinaga, Y. Mitsui, R.Y. Umetsu, Y. Uwatoko, K. Koyama, "Pressure Effect on Magnetic Properties of Weak Itinerant Electron Ferromagnet $CrAlGe$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 87 (2018) 014701 (1-4).
- ⑦ Y. Mitsui, R.Y. Umetsu, K. Takahashi, K. Koyama, "Reactive Sintering Process of ferromagnetic $MnBi$ under High Magnetic Fields", *J. Magn. Magn. Mater.*, 453 (2018) 231-235.
- ⑧ A.N. Nwodo, R. Kobayashi, T. Wakamori, Y. Matsumoto, Y. Mitsui, M. Hiroi, K. Takahashi, R.Y. Umetsu, Y. Uwatoko, K. Koyama, "Quasi-First Order Magnetic Transition in $Mn_{1.9}Fe_{0.1}Sb_{0.9}Sn_{0.1}$ ", *Mater. Trans.*, 59 (2018) 348-352.
- ⑨ K. Nagai, H. Fujiwara, H. Aratani, S. Fujioka, H. Yomosa, Y. Nakatani, T. Kiss, A. Sekiyama, F. Kuroda, H. Fujii, T. Oguchi, A. Tanaka, J. Miyawaki, Y. Harada, Y. Takeda, Y. Saitoh, S. Suga, R.Y. Umetsu, "Electronic structure and magnetic properties of the half-metallic ferrimagnet Mn_2VAI probed by soft x-ray spectroscopies", *Phys. Rev. B*, 97 (2018) 035143 (1-8).
- ⑩ I. Shigeta, Y. Fujimoto, R. Ooka, Y. Nishisako, M. Tsujikawa, R.Y. Umetsu, A. Nomura, K. Yubuta, Y. Miura, T. Kanomata, M. Shirai, J. Gouchi, Y. Uwatoko, M. Hiroi, "Pressure effect on magnetic properties of half-metallic Heusler alloy Co_2TiSn ", *Phys. Rev. B*, 97 (2018) 104414 (1-8).

B. 国内学会発表

- ① 小木雄貴, 安達義也, 佐々木達治, 鹿又武, 梅津理恵, 湯蓋邦夫, 許焜, 貝沼亮介, 郷地順, 上床美也, 「 $Co_2NbSn_{1-x}Ga_x$ の磁化と相転移温度の圧力効果」日本金属学会 2017 年秋期 (第 161 回) 講演大会, 2017.9.6-8, 北海道大学 (北海道札幌市)
- ② 増満勇人, 吉永総志, 三井好古, 梅津理恵, 廣井政彦, 上床美床, 小山佳一, 「 $Mn_{1-x}Cr_xAlGe$ ($0 \leq x \leq 1.0$) の磁気相図」日本金属学会 2017 年秋期 (第 161 回) 講演大会, 2017.9.6-8, 北海道大学 (北海道札幌市)
- ③ 貝沼亮介, 許焜, 梅津理恵, 「Co 基ホイスラー合金の相安定性と特異なマルテンサイト変態」日本金属学会 2017 年秋期 (第 161 回) 講演大会, 2017.9.6-8, 北海道大学 (北海道札幌市)
- ④ 梅津理恵, 藤原秀紀, 宮脇淳, 菅滋正, 「円偏光放射光分光を用いたホイスラー型高スピン偏極材料の電子状態の研究 (基調講演)」日本金属学会 2017 年秋期 (第 161 回) 講演大会, 2017.9.6-8, 北海道大学 (北海道札幌市)
- ⑤ 小野寛太, 斉藤耕太郎, 梅津理恵, 土屋朋生, 窪田崇秀, 大原高志, 中尾朗子, 高梨弘毅, 「反強磁性ホイスラー合金 Mn_2VAI の中性子回折」日本金属学会 2017 年秋期 (第 161 回) 講演大会, 2017.9.6-8, 北海道大学 (北海道札幌市)

- ⑥ 大岡隆太郎, 重田出, 梅津理恵, 野村明子, 湯蓋邦夫, 上床美也, 鹿又武, 廣井政彦, 「圧力下における Co 基ホイスラー合金 Co_2TiGa の磁気特性」日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017.9.21-24, 岩手大学 (岩手県盛岡市)
- ⑦ 重田出, 大岡隆太郎, 梅津理恵, 野村明子, 湯蓋邦夫, 鹿又武, 上床美也, 廣井政彦, 「ハーフメタル型ホイスラー合金 Co_2TiSn の磁化の圧力効果とスピンゆらぎ理論の解析」日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017.9.21-24, 岩手大学 (岩手県盛岡市)
- ⑧ 大岡隆太郎, 重田出, 梅津理恵, 野村明子, 湯蓋邦夫, 山内徹, 鹿又武, 廣井政彦, 「高スピン分極ホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{TiGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ と超伝導体 Pb のアンドレーエフ反射接合における微分コンダクタンスの温度依存性」日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017.9.21-24, 岩手大学 (岩手県盛岡市)
- ⑨ 三井好古, 宮崎泰樹, 小山佳一, 梅津理恵, 高橋弘紀, 宇田聡, 「反応初期における MnBi の磁場効果」第 12 回日本磁気科学学会年会, 2017.11.14-16, 京都大学 (京都府京都市)
- ⑩ 尾上昌平, 大園康介, 三井好古, 廣井政彦, 小山佳一, 梅津理恵, 高橋弘紀, 上床美也, 「 $\text{MnCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($x = 0.08, 0.12$) の磁気特性」第 12 回日本磁気科学学会年会, 2017.11.14-16, 京都大学 (京都府京都市)
- ⑪ 藤原秀紀, 梅津理恵, 永井浩大, 中谷泰博, 川田萌樹, 関山明, 黒田文彬, 藤井将, 小口多美夫, 原田慈久, 宮脇淳, 菅滋正, 「磁場中軟 X 線共鳴発光分光によるハーフメタル型ホイスラー合金 Mn_2VAI の電子構造研究」第 30 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2018.1.8-10, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)
- ⑫ 藤枝俊, 浅野晨平, 川又透, 鈴木茂, 梅津理恵, 栢修一郎, 石山和志, 福田承生, 「Fe-Ga 合金単結晶の $\langle 100 \rangle$ 方向への応力および磁場印加状態での磁区観察」日本金属学会 2018 年春期 (第 162 回) 講演大会, 2018.3.19-21, 千葉工業大学 (千葉県習志野市)
- ⑬ 福本拓実, 安達 義也, 相澤直輝, 鹿又武, 梅津理恵, 宍戸統悦, 小原和夫, 許晶, 貝沼亮介, 「Pd 基ホイスラー合金 PdMnSn の相転移温度の圧力効果」日本金属学会 2018 年春期 (第 162 回) 講演大会, 2018.3.19-21, 千葉工業大学 (千葉県習志野市)
- ⑭ 小林領太, 高木観雄, 三井好古, 梅津理恵, 水口将輝, 小山佳一, 「強磁性体 MnAl 合金における C 添加効果」日本金属学会 2018 年春期 (第 162 回) 講演大会, 2018.3.19-21, 千葉工業大学 (千葉県習志野市)
- ⑮ 梅津理恵, 津田健治, 赤瀬善太郎, 川又透, 鈴木茂, 川添良幸, 粕谷厚生, 「機能性材料のドメイン構造解析と電歪・磁歪特性制御」Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, FRIS Annual Meeting 2018, 2018.2.27-28, 東北大学 (宮城県仙台市)
- ⑯ 梅津理恵, 夏季, 三井好古, 谷山智康, 由比藤勇, 野崎義人, 竹内輝明, 川原田洋「 Cu_2Sb 型結晶構造を有する $(\text{Mn,Cr})\text{AlGe}$ 化合物の磁気特性」, 「学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」(6 大学連携プロジェクト) 第 2 回公開討論会, 2018.3.30, 大阪大学中之島センター (大阪府大阪市)
- ⑰ 齋藤美紀子, 梅津理恵「磁性 Mn-Bi 電析膜の作製及び特性評価」, 「学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」(6 大学連携プロジェクト) 第 2 回公開討論会, 2018.3.30, 大阪大学中之島センター (大阪府大阪市)

C. 国際学会発表

- ① R.Y. Umetsu, "Atomic configuration and magnetic properties of Co- and Mn-based Heusler alloys" (*Invited*), Frontiers in Materials Processing Applications, Research and Technology, 2017.7.9-12, Bordeaux (France).
- ② R.Y. Umetsu, K. Saito, K. Ono, T. Ishigaki, "Effect of annealing temperature on the degree of order and magnetic properties of CoVMnAl alloy", Yamada Science Foundation, Junjiro Kanamori Memorial International Symposium –New Horizon of Magnetism–, 2017.9.27-29, Tokyo (Japan).
- ③ R.Y. Umetsu, Y. Mitsui, J. Xia, H. Katsui, Y. Nozaki, I. Yuitoo, T. Takeuchi, T. Taniyama, H. Kawarada, "Anisotropic Magnetic Properties and Cr Substitution Effects on the Curie Temperature of MnAlGe Layered Compounds" (*Invited*), International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017 (ICMaSS2017), 2nd International Symposium on Creation

of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-2), 2017.9.29-10.1, Nagoya (Japan).

- ④ T. Taniyama, T. Usami, M. Itoh, R. Umetsu, Y. Nozaki, I. Yuito, T. Takeuchi H. Kawarada, "Growth of perpendicularly magnetized Mn-based layered compound thin films on BaTiO₃(001)" International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017 (ICMaSS2017), 2nd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-2), 2017.9.29-10.1, Nagoya (Japan).
- ⑤ M. Saito, R.Y. Umetsu, "Investigation of Preparation for Mn-Bi using Electrodeposition and Their Magnetic Properties", International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017 (ICMaSS2017), 2nd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-2), 2017.9.29-10.1, Nagoya (Japan).
- ⑥ R.Y. Umetsu, K. Saito, K. Ono, T. Ishigaki, "Atomic configuration and magnetic properties of CoVMnAl alloy", 62nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2017.11.6-10, Pittsburgh, PA, (USA).

D. 競争的資金

- ① JSPS 科研費, 16K14370 (研究代表者)
- ② 東北大学学際科学フロンティア研究所 学際研究支援プログラム 「機能性材料のドメイン構造解析と電歪・磁歪特性制御」(研究代表者)

E. 特許

- ① 特開 2017-157738 (P2017-157738A), 「Mn-Al 永久磁石の製造方法及び Mn-Al 永久磁石」三井好古, 小林領太, 小山佳一, 梅津理恵, 水口将輝

F. 依頼講演

- ① 男女共同参画「研究と家事・育児の共存に必要なこと」, 紛体工学会春期研究発表会第2回ランチョンセミナー, 「若手女性研究者の工学系での現状」, 2017.5.17, 早稲田大学(東京都新宿区)
- ② 男女共同参画「男女共同参画委員会10年のあゆみ」, 日本鉄鋼協会・日本金属学会男女共同参画委員会10周年記念シンポジウム, 2017.9.9, 北海道大学(北海道札幌市)
- ③ 仙台二華中学校 平成29年度第2回進路講演会, 全校生徒約300名, 2018.2.21, 仙台二華中学(宮城県仙台市)

G. その他

- ① 記事の執筆
 - (1) まてりあ・ミニ特集「金属系材料の超精密3次元積層造形技術の最前線」「企画にあたって」第56巻 第12号(2017) 685.
 - (2) まてりあ・委員会だより「男女共同参画委員会10周年記念シンポジウム」第56巻 第12号(2017) 711.
- ② 研究室見学の対応
 - (1) 青森県立八戸北高校1年生 約30名, 2017.7.21
 - (2) 青森県立三本木高等学校1・2年生 約30名, 2017.8.7
- ③ 受賞
第一回東北大学優秀女性研究者賞「紫千代萩賞(理学・工学分野)」, 2018.3.9
業績名: 「高機能・磁気機能性材料の基礎物性と電子状態に関する研究」

成果報告書

ハーフメタル型電子状態を有する Mn_2VAI バルク単結晶の 軟 X 線吸収分光と磁気円二色性

梅津理恵¹⁾, 藤原秀紀²⁾, 永井浩大²⁾, 中谷泰博²⁾, 川田萌樹²⁾, 関山明²⁾, 黒田文彬³⁾, 藤井奨³⁾,
小口多美夫³⁾, 原田慈久⁴⁾, 宮脇淳⁴⁾, 菅滋正³⁾

¹⁾ 東北大学金属材料研究所, ²⁾ 大阪大学大学院基礎工学研究科,

³⁾ 大阪大学産業科学研究所, ⁴⁾ 東京大学物性研究所

Mn_2VAI 合金中の Mn と V の $3d$ の電子状態を調べるために、軟 X 線領域において吸収分光による磁気円二色性(XMCD)を調べた。Mn と V の L 端-XMCD スペクトルは符号が異なり、Mn と V の磁気モーメントが反強磁性的に結合していることに対応する。Mn と V の吸収スペクトルの性状は、密度汎関数理論、およびイオンモデルを基にした計算スペクトルによって、それぞれがよく再現された。これにより、Mn の $3d$ 軌道の電子は遍歴性を帯びているのに対し、V の場合は局在的な振る舞いを呈していると言える。また、Al の K 端においても XMCD が明瞭に観測された。これは、非磁性元素である Al がホイスラー合金中で磁気モーメントを有していることを示唆している。

【1】 緒言

ハーフメタル型電子状態を有するホイスラー型構造の強磁性・フェリ磁性材料は、フェルミ面近傍においてアップスピンのみ（もしくはダウンスピンのみ）の電子しか有しないことが理論的に予測されていることから[1,2]、スピントロニクス分野において現在盛んに研究がなされている。しかしながら、この理想的な電子状態は完璧な原子規則配列を仮定して第一原理計算を行った結果であり、実際の物質が「真に」ハーフメタル型電子状態を有しているかどうかを実験的に検証することは、非常に重要である。本研究では、 Mn_2VAI 単結晶合金試料について規則度を制御し、軟 X 線吸収分光測定を行い、磁気円二色性を調べた。

【2】 実験方法

Mn_2VAI の母合金は高周波溶解にて作製し、単結晶試料はブリッジマン法により得た。インゴットを石英管中に真空封入し、1373 K にて均一化熱処理を行った後、組織、および規則度を制御するために 1103 K, 873 K にて 2 段階時効を施した。組成は電子プローブマイクロアナライザーで評価し、Mn: 50.5, V: 26.9, Al: 22.6 (at.%)であった。X 線粉末回折測定より $L2_1$ 型に規則化していることが確認され、111 や 200 超格子反射と基本反射 220 との積分強度比より、規則度 $S = 0.84$ と算出された。磁気測定には SQUID 磁束計や試料振動型磁力計を用い、5 K における磁気モーメントは $1.82 \mu_B/f.u.$ 、キュリー温度は約 780 K であった。Mn と V の L -端における X 線吸収分光測定は SPring-8 の BL23SU に設置されている分光器を用い、全電子収量法により温度 20 K、印可

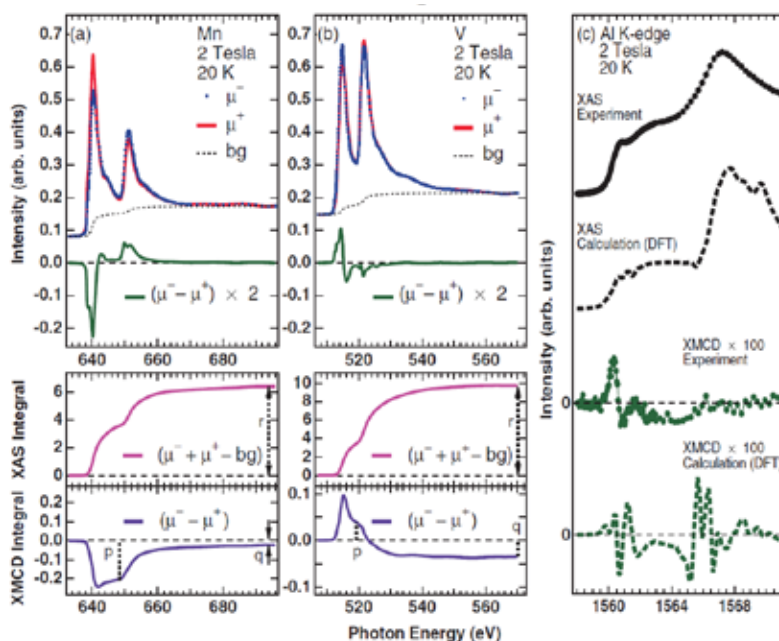


図 1. (a),(b) Mn_2VAI 単結晶試料において測定を行った、Mn および V の L 端-吸収分光スペクトル(XAS)と磁気円二色性(XMCD). 下図は XAS と XMCD の積分曲線. (c) Al の K -端 XAS と XMCD, ならびに密度汎関数理論(DFT)による計算スペクトル.

磁場 2 T で測定を行った。入射光に対して右・左回り円偏光依存性を調べ、その差分より磁気円二色性も調べた。なお、X線吸収分光測定は Al の K-端についても行った。

【3】結果

図 1 に Mn_2VAI の Mn および V の L 端吸収スペクトル(XAS)と磁気円二色性(XMCD), ならびにそれらの積分曲線を示す XMCD の符号は Mn と V で異なっており, それぞれの磁気モーメントが反強磁性的結合をしていることに対応する。磁気光学総和則[3,4]より得た, Mn と V のスピン・軌道磁気モーメントとその比を表に示す[5]。特に, Mn においては第一原理計算の結果とよい一致を示している。図 1 の右は Al の K-端 XAS と XMCD, ならびに密度汎関数理論(DFT)による計算スペクトルを示す。XMCD が明瞭に観測され, これは Al が非磁性元素であるにも関わらず, Mn_2VAI の合金中において磁気モーメントを有していることを示唆する結果である。

Mn と V の L-端 XMCD スペクトル, ならびに密度汎関数理論(DFT)とイオンモデルを基にして得た計算スペクトルを合わせて示す。Mn の場合 DFT による計算スペクトルによってよく再現されているのに対し, V については DFT よりむしろイオンモデルの方が L_3 -端の多重ピーク構造をよく再現していることが判る。ここでは, 結晶場分裂の大きさを 2.0 eV とした際に多重ピーク構造が出現しているが, V の状態密度計算においても結晶場分裂の大きさは 2.0 eV 程度であることが分かっている。以上より, Mn の $3d$ 軌道の電子は遍歴性を有しているのに対し, V の場合は局在的な振る舞いを示していると言える。

表. 磁気光学総和則により算出したスピン, および軌道磁気モーメントと第一原理計算(GGA)による磁気モーメント[5].

	m_{spin} (μ_B): XMCD	m_{spin} (μ_B): GGA	m_{orb} (μ_B): XMCD	m_{orb} (μ_B): GGA	m_{orb}/m_{spin} XMCD	m_{orb}/m_{spin} GGA
Mn	1.437	1.398	0.028	0.034	0.019	0.024
V	-1.227	-0.785	0.040	0.009	0.032	0.011

<謝辞> Mn_2VAI の単結晶育成、ならびに EPMA による組成分析においては、湯蓋邦夫准教授、菅原孝昌技術職員、村上義弘技術職員にご協力いただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

<引用文献>

- (1) J. J. Kübler, A. R. Williams, and C. B. Sommers, Phys. Rev. B 28 (1983)1745.
- (2) S. Ishida, S. Asano, and J. Ishida, J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 2718.
- (3) B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1943.
- (4) P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 694.
- (5) K. Nagai *et al.*, Phys. Rev. B 97 (2018) 035143.

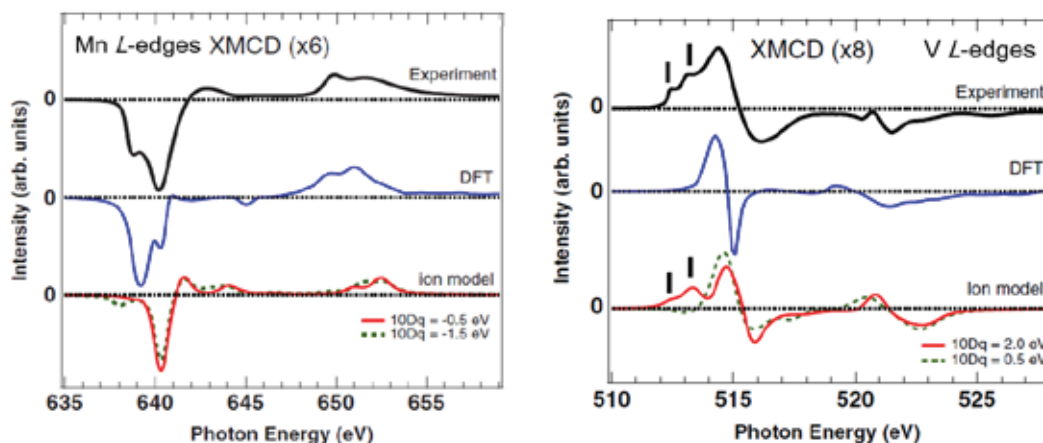


図 2. Mn_2VAI 単結晶試料の Mn (左図), V (右図) の L-端 X線吸収分光による磁気円二色性(XMCD)スペクトルを示す。図中には, 密度汎関数理論(DFT)とイオンモデルを基にして得た計算スペクトルも合わせて示す。なお, イオンモデルでは結晶場分裂の大きさを Mn については -0.5 と -1.5 eV, V については 2.0 と 0.5 eV と仮定して計算を行った。

Electronic structure and magnetic properties of the half-metallic ferrimagnet Mn_2VAI probed by soft x-ray spectroscopies

K. Nagai^a, H. Fujiwara^{a,*}, H. Aratani^a, S. Fujioka^a, H. Yomosa^a, Y. Nakatani^a, T. Kiss^a, A. Sekiyama^a, F. Kuroda^{b,c,d}, H. Fujii^{c,d}, T. Oguchi^{c,d}, A. Tanaka^b, J. Miyawaki^{e,f}, Y. Harada^{e,f}, Y. Takeda^g, Y. Saitoh^g, S. Suga^d, and R.Y. Umetsu^h

^aDivision of Materials Physics, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ^bDepartment of Quantum Matter, ADSM, Hiroshima University, ^cCMIP²-MaDIS, National Institute for Materials Science, ^dInstitution of Scientific and Industrial Research, Osaka University, ^eInstitute for Solid State Physics, The University of Tokyo, ^fSynchrotron Radiation Research Organization, The University of Tokyo, ^gMaterials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, ^hInstitute for Materials Research, Tohoku University

Electronic structure of ferrimagnetic Mn_2VAI single crystals was studied by means of soft x-ray absorption spectroscopy (XAS) and x-ray absorption magnetic circular dichroism (XMCD). The XMCD signals for all the constituent elements were successfully observed. The Mn $L_{2,3}$ XAS and XMCD spectra are reproduced by spectral simulations based on the density-functional theory, indicating the itinerant character of the Mn $3d$ states. On the other hand, the V $3d$ electrons are rather localized since the ionic model can qualitatively explain the V $L_{2,3}$ XAS and XMCD spectra.

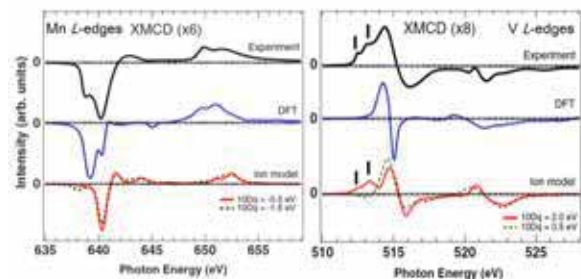
Physical Review B, 97 (2018) 035143

Half-metals are characterized by a peculiar electronic structure as one of the spin subbands is metallic and the other is semiconducting with a gap at the Fermi level (E_F) [1]. The expected 100% spin polarization at E_F is suitable for functional spintronic applications. In this work we present the detailed electronic structure and magnetic properties of the high quality single crystals of L_{21} -ordered Mn_2VAI , revealed by means of XAS and XMCD for all constituent elements. The magnetic moments of the Mn sites evaluated by using the magneto-optical sum rule [2,3] were qualitatively consistent with the results of density functional theory (DFT) within the experimental accuracy.

Single crystalline sample was fabricated with the Bridgeman method and a piece of it was fractured *in situ* in ultrahigh vacuum to obtain the clean surface. XAS and XMCD measurements were performed at BL23SU in SPring-8 [4]. The spectra were recorded in total-electron-yield mode with an energy resolution better than 0.1 eV using a superconducting magnet in fields up to 2 T along the incident beam direction. The electronic structure calculation based on DFT has been performed using the HiLAPW code, which is based on the all-electron full-potential augmented plane-wave (FLAPW) method [5].

Figures show the Mn (Left) and V (Right) $L_{2,3}$ -edges XMCD spectra, together with the simulations based on DFT and the ionic model. Here, the ionic calculations based on the full multiplet theory were implemented. The local crystalline electric field was taken into account for the Mn^{2+} and V^{2+} ions with tetrahedral (T_d) and octahedral (O_h) symmetry, respectively. Basically, the sign of the XMCD signals is opposite between them, reflecting ferrimagnetic coupling of the Mn and V spins. XMCD simulation based on the ionic model is obviously deviated from the experimental result, whereas the DFT-based simulation better reproduces the XMCD spectra, indicating the itinerant character of the Mn $3d$ states in Mn_2VAI . On the other hand,

the situation is different in the case of the V $L_{2,3}$ spectra. The DFT-based simulation fails to explain the existence of the two peak structure observed in the low-energy shoulders of the L_{3} -edge. The ionic model simulation well reproduces the line shape of the XMCD, implying the limitation of the band picture for the V $3d$ states. These results suggest that the V $3d$ electrons are rather localized and thus the atomic multiplets should be taken into account for the spectral simulations.



Figs. Mn (Left) and V (Right) $L_{2,3}$ -edges XMCD spectra in Mn_2VAI compared with the simulation based on DFT and the ionic model.

Acknowledgments

The XMCD measurements were performed under the approval of BL23SU at SPring-8 [No. 2016A 3832]. Experiments at SPring-8 BL07LSU were carried out jointly by the Synchrotron Radiation Research Organization and the Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo (No. 2016B 7512).

References

- [1] S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, J. Phys. Soc. Jpn., 53 (1984) 2718.
- [2] B.T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan, Phys. Rev. Lett., 68 (1992) 1943.
- [3] P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, Phys. Rev. Lett., 70 (1993) 694.
- [4] Y. Saitoh, Y. Fukuda, Y. Takeda, H. Yamagami, S. Takahashi, Y. Asano, T. Hara, K. Shirasawa, M. Takeuchi, T. Tanaka, H. Kitamura, J. Synchrotron Rad., 19 (2012) 388.
- [5] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A. J. Freeman, Phys. Rev. B, 24 (1981) 864.

4.1.4 千星聡准教授 成果リスト

A. 雑誌・論文掲載

- ① T. Okuno, Y. Kaneno, T. Yamaguchi, S. Semboshi, H. Hagino, T. Takasugi, "Microstructures and hardness properties of laser clad Ni base two-phase intermetallic alloy coating", *J. Mater. Res.*, 32 (2017) 4531-4540.
- ② H. Kojima, Y. Kaneno, M. Ochi, S. Semboshi, F. Hori, Y. Saitoh, N. Ishikawa, Y. Okamoto, A. Iwase, "Ion species/energy dependence of irradiation-induced lattice structure transformation and surface hardness of Ni₃Nb and Ni₃Ta intermetallic compounds", *Mater. Trans.*, 58 (2017) 739-748.
- ③ S. Semboshi, M. Sato, Y. Kaneno, T. Takasugi, A. Iwase, "Grain boundary character dependence on nucleation of discontinuous precipitates in age-hardenable Cu-Ti alloy", *Materials*, 10 (2017) 415.
- ④ H. Kojima, M. Ochi, Y. Kaneno, S. Semboshi, F. Hori, Y. Saitoh, A. Iwase, "Thermal stability of energetic ion irradiation induced amorphization for Ni₃Nb and Ni₃Ta intermetallic compounds", *T-MRSJ*, 42 (2017) 41-45.
- ⑤ R. Mayumi, S. Semboshi, Y. Okamoto, Y. Saito, T. Yoshiie, A. Iwase, "Radiation enhanced precipitation of solute atoms in AlCu binary alloys—energetic ion irradiation experiment and computer simulation—", *T-MRSJ*, 42 (2017) 9-14.
- ⑥ S. Semboshi, S. Amano, J. Fu, A. Iwase, T. Takasugi, "Kinetics and equilibrium of age-induced precipitation in Cu–Ti binary alloys", *Metall. Mater. Trans. A*, 48 (2017) 1501-1511.
- ⑦ 千星聡, 佐藤充孝, 岩瀬彰宏, 高杉隆幸, 須田久, 「時効析出型チタン銅合金における不連続析出物生成と結晶粒界性格との関係」, *銅と銅合金*, 56 (2017) 10-14.
- ⑧ 首藤俊也, 須田久, 成枝宏人, 千星聡, 「薄型多ピンリードフレーム用 Cu-Ni-Si 系合金の開発」, *銅と銅合金*, 56 (2017) 28-34.

B. 国内学会発表

- ① 千星聡, 川人洋介, 金野泰幸, 高杉隆幸, 「レーザ照射による Ni 基二重複相合金の組織制御」, 学際・国際的高度人材育成ライフイノベーション材料創製共同研究プロジェクト 第二回公開討論会, 2018.3.30, 大阪大学 (大阪府大阪市)
- ② 福田健吾, 越智雅明, 千星聡, 斎藤勇一, 堀史説, 松井利之, 岡本芳浩, 岩瀬彰宏, 「イオン注入により石英ガラス中に生成された鉄ナノ微粒子の放射光 XAFS 測定による構造評価」, 日本金属学会 2018 年春期 (第 162 回) 講演大会, 2018.3.20, 千葉工業大学 (千葉県習志野市)
- ③ 田中美樹, 金野泰幸, 高杉隆幸, 山口拓人, 萩野秀樹, 千星聡, 「炭化物粒子複合型 Ni 基超々合金肉盛層に及ぼす炭化物種およびレーザ加工プロセスの影響」, 日本金属学会 2018 年春期 (第 162 回) 講演大会, 2018.3.19, 千葉工業大学 (千葉県習志野市)
- ④ 千星聡, 正橋直哉, 岩瀬彰宏, 高杉隆幸, 「ピーク時効, 過時効処理した Cu-Ti 合金の伸線加工にともなう特性および組織の変化」, 日本金属学会 2018 年春期 (第 162 回) 講演大会, 2018.3.19, 千葉工業大学 (千葉県習志野市)
- ⑤ 兵藤宏, 姜惋青, 須田久, 成枝宏人, 千星聡, 「Cu-Ni-Co-Si 系合金の高導電率化」, 日本銅学会第 57 回講演大会, 2017.11.18, 富山大学 (富山県富山市)
- ⑥ 千星聡, 岩瀬彰宏, 高杉隆幸, 中吉勲, 清水敏明, 「高強度-高導電性 Cu-Ti 合金線材の作製」, 日本銅学会第 57 回講演大会, 2017.11.18, 富山大学 (富山県富山市)
- ⑦ 千星聡, 岩瀬彰宏, 高杉隆幸, 兵藤宏, 須田久, 「水素中時効による Cu-Ti 合金中不連続析出物生成の抑制」, 日本銅学会第 57 回講演大会, 2017.11.18, 富山大学 (富山県富山市)
- ⑧ 千星聡, 佐々木亮介, 金野泰幸, 岩瀬彰宏, 高杉隆幸, 「V を添加した Ni₃Al 合金の時効処理にともなう組織および強度の変化」, 日本学術振興会「合金状態図 172 委員会」合同研究報告会, 2017.10.20, 箱根 (神奈川県足柄下郡)
- ⑨ 岩瀬彰宏, 福田健吾, 千星聡, 堀史説, 松井利之, 斎藤勇一, 「高エネルギー粒子線により非磁性体中に生成された鉄ナノ粒子の磁気特性」, 日本金属学会 2017 年秋期 (第

- 161回)講演大会, 2017.9.18, 北海道大学(北海道札幌市)
- ⑩ 福田健吾, 斎藤勇一, 千星聡, 岡本芳浩, 堀史説, 岩瀬彰宏, 「金属ナノ粒子を含んだシリカガラスの物性評価と高エネルギー重イオン照射効果」, 日本金属学会 2017 年秋期(第 161 回)講演大会, 2017.9.16, 北海道大学(北海道札幌市)
- ⑪ 千星聡, 石黒三岐雄, 正橋直哉, 岩瀬彰宏, 高杉隆幸, 「抽出分離を利用した時効析出型 Cu-Ni-Si 合金の組織解析」, 日本金属学会 2017 年秋期(第 161 回)講演大会, 2017.9.16, 北海道大学(北海道札幌市)
- ⑫ 千星聡, 須田久, 菅原章, 「高強度-高導電性チタン銅合金の開発のための基盤研究」, H29 年度全国鉱山・製錬所現場担当者会議(新素材部門), 2017.6.14, (東京都新宿区)
- ⑬ 千星聡, 高杉隆幸, 岩瀬彰宏, 須田久, 「水素を利用した時効析出型 Cu-Ti 合金の組織制御」, (独)日本学術振興会「合金状態図 172 委員会」, 2017.4.20, (東京千代田区)
- C. 国際学会発表
- ① S. Semboshi, Y. Kaneno, A. Iwase, T. Takasugi, Y. Kawahito, “Relationship between the composition and thermal conductivity for Ni₃Al-Ni₃V dual two-phase intermetallic alloys”, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017 (ICMaSS2017), 2nd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-2), 2017.9.30, Nagoya (Japan)
- ② M. Ochi, H. Kojima, S. Semboshi, F. Hori, H. Kaneno, Y. Saitoh, N. Ishikawa, A. Iwase, “Change in lattice structure of NiTi by ion irradiations with various nuclear and electronic stopping powers”, IUMRS-ICAM, 2017.8. 3, Kyoto (Japan)
- ③ K. Fukuda, F. Hori, Y. Saitoh, S. Semboshi, T. Matsui, Y. Okamoto, H. Takagi, A. Iwase, “Magnetic properties and microstructure of metal nanoparticles in oxides induced by energetic ion irradiation”, 19th International conference on Radiation Effects in insulators (REI-19), 2017.7.4, Versailles (France)
- ④ K. Fukuda, M. Tanaka, S. Semboshi, F. Hori, Y. Saitoh, A. Iwase, “Effect of metal nano-clusters produced by ion implantation and subsequent high energy heavy ion irradiation on optical properties of transparent oxides”, 19th International conference on Radiation Effects in insulators (REI-19), 2017.7.4, Versailles (France)
- D. 競争的資金
- ① 公益財団法人 天田財団研究助成(代表者)
- ② 銅及び銅合金技術研究会研究助成(代表者)
- E. 特許
- ① 登録 6185799 (2017.8.4), 「Cu-Ti 系合金および製造方法」, 千星聡, 高維林
- F. 依頼講演
- ① 「銅および銅合金の基礎」, R & D 支援センターセミナー, 2017.11.7, 大阪府中央区産業会館
- ② 「高性能チタン銅合金の最前線」, 第 109 回大阪府立大学テクノラボツアー, 2017.11.2, 大阪府立大学
- ③ 「銅と銅合金」, 兵庫県立大学匠の技プロジェクト, 2017.10.27, 兵庫県立大学姫路駅前サテライト
- ④ 「非破壊検査」, ものづくり基礎講座(第 51 回技術セミナー)『金属の魅力をみなおそう 第三弾 観察・分析編 第三回』, 2017.9.26, クリエイション・コア東大阪
- G. 教育活動
- ① 講義
- (1) 大阪府立大学 「マテリアル工学基礎実験 I」(2017 年度後期)
- (2) 大阪府立大学 「マテリアルと社会」(2017.11.2)
- ② 学生指導
- 大阪府立大学工学研究科前期課程 1 名, 学部生 2 名

H. その他

① 受賞

- (1) (独) 日本学術振興会合金状態図 172 委員会研究報告会「ポスター賞」, 2017. 10. 20
- (2) (財) 日本銅学会「第 51 回論文賞」, 2017. 11. 18 (2 件)
- (3) (社) 日本金属学会 2018 年春期講演大会「優秀ポスター賞」, 2018. 3. 19

② 企業との共同研究

4 社

抽出分離法を用いた時効析出型銅合金の 定量的組織解析に関する研究

千星聡
東北大学金属材料研究所

鉄鋼材料やニッケル超合金の組織解析法として知られる「抽出分離法」を Cu-Ti, Cu-Ni-Si, Cu-Be 合金などの銅合金時効析出型銅合金の組織解析に応用し、電子顕微鏡法、X 線回折、ICP 発光分析などの解析法を組合せることにより、析出物相の形態やサイズ、結晶構造、析出量、化学組成を高精度で評価した。更に、本手法を活用して時効析出挙動や特性発現機構を解明するとともに、精密な等温変態図や平衡状態図を構築し、効率的な合金開発をするための指導原理を確立した。ここでは時効析出型 Cu-Ti 合金の組織解析例を紹介する。

【1】緒言

情報・通信関連機器の革新的な発展を背景に、機器を構成するデバイスやコネクタの小型化・高機能化が要求されている。このため、コネクタ材料には強度と導電性の両立が求められている。種々のコネクタ材料の中でも、時効硬化型 Cu-Ti 合金は強度、応力緩和性など力学特性に秀でているため、電子機器向けの小型コネクタ材料として適用されており、多くの基礎研究および合金開発がなされている。

工業的には Ti 含有量が約 3~5 at.% の合金が汎用されている。通常はこれを高温の一次固溶体域で溶体化後に急冷して過飽和状態にし、400~500 °C で時効する。時効初期過程では、スピノーダル分解による濃度変調が起こり、その後 Ti 濃縮相 (fcc) が規則化して準安定相 β' -Cu₄Ti (正方晶: $I4/m$, $a = 0.583$ nm, $c = 0.362$ nm) が連続的に生成する(1)。時効中期以降では、安定相 β -Cu₄Ti (斜方晶: $Pmmn$, $a = 0.453$ nm, $b = 0.434$ nm, $c = 1.293$ nm) が粒界反応析出する。 β' -Cu₄Ti は大きさがナノオーダーと微細であるため効率的に析出強化に貢献するが、 β -Cu₄Ti の不連続析出は β' -Cu₄Ti を侵食しながら粗大に成長するため強度の低下を招く(1,2)。一方、これら析出物の生成・成長にともない銅固溶体相の Ti 固溶量が減少する。このため、時効にともない導電率は増加する。このように、時効にともなう組織変化は合金の力学的・物理的特性と密接に関連するため、時効にともなう組織変化を系統的に把握することは特性制御の上で極めて重要である。そこで本研究では、時効硬化型 Cu-Ti 合金の組織制御を図るための基盤構築のため、時効温度 420~700 °C での等温変態図 (TTT 線図) の作製を試み、時効析出挙動の体系化を目指した。

【2】実験方法

合金組成が Cu-4 at.% Ti となる厚さ 0.22 mm の過飽和固溶体合金シートを供試材とした。これから長さ 60 mm, 幅 5 mm の試験片を切出した。試験片を不透明石英管に真空封入し、温度 420~700 °C, 時間 0~60 日で時効した。試料の組織を電界放出型走査型電子顕微鏡法 (FE-SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) により評価した。試料中の析出物相を硝酸溶液による抽出分離法にて採取した[2]。これを X 線回折測定 (XRD) に供して析出物の構造を同定した。試料の力学特性をビッカース硬さ試験器にて評価した。電気抵抗を四端子法にて測定し、導電率を算出した。

【3】結果

Fig. 1 に 420°C における時効材の FE-SEM 像を示す。時効初期 (24 h) では、ロッド状 (長さ数 10 nm) の

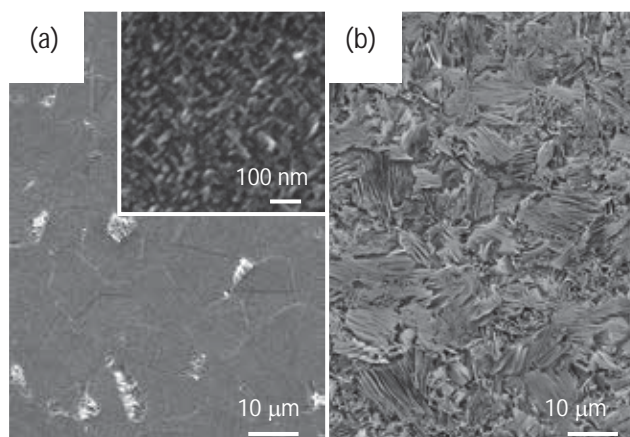


Fig. 1 FE-SEM images of Cu-4 at.% Ti alloy aged at 420 °C for (a) 12 h and (b) 360 h.

準安定相 β' -Cu₄Ti が結晶粒内に微細分散している。また、Fig. 1(a) 矢印のように、結晶粒界から安定相 β -Cu₄Ti と銅固溶体相とが積層したセル状組織がみられる。時効が進むとセル状組織が発達していき、これに従って β' -Cu₄Ti が侵食されていく。時効 360 h 以降ではセル状組織が試料全面を占有する (Fig. 1(b))。このような組織変化は、時効温度 420~650 °C の範囲で同様に起こる。つまり、この温度範囲では、時効温度にともない β' -Cu₄Ti および β -Cu₄Ti の生成は促進されるものの、サイズや形状に大きな差異はない。

これらの組織変化の時効温度と時間の関係を TTT 線図にまとめる (Fig. 2)。ここでは、 β -Cu₄Ti の生成開始点および終了点はセル状組織の体積分率が 5% および 95% 以上となる時点を採用した。 β -Cu₄Ti の生成終了点では試料全面がセル状組織となるため、 β' -Cu₄Ti の消失条件ともいえる。時効温度が高いほど β -Cu₄Ti の生成開始・終了時間は指数関数的に短くなる。

Fig. 3 に時効温度 420~650 °C でのビッカース硬さおよび導電率の変化を示す。どの時効温度でも硬さは時効初期には飛躍的に向上し、過時効領域で著しく減少する。Fig. 2 の TTT 線図と比較すると、本合金の硬さがピークに達する時効条件は、 β -Cu₄Ti 生成開始の直前と対応する。また、時効温度が低いほどピーク硬さとその時の導電率は高くなる。このため、本合金の高強度 - 高導電率化を図るにはセル状組織が発達しない条件で低温時効することが指針の一つとなる。

【4】 結論

本研究では、時効硬化型 Cu-Ti 合金の TTT 線図の作製を試みた。時効温度 420~650 °C の範囲では、時効温度にともない α -Cu₄Ti の微細析出および層状 β -Cu₄Ti 生成の速度が指数関数的に促進される。時効温度によって各析出物相のサイズや形状に顕著な差異はない。いずれの時効温度でも時効終期には β -Cu₄Ti と銅固溶体相からなるセル状組織が試料全面を占める。どの時効温度でもセル状組織が発達する直前に強度が最大となる。低温で時効するほど強度・導電率のバランスは向上する。本研究で提案した TTT 線図は多段時効条件を検討したり、使用環境による材質の耐久性を予測したりする際に極めて有益なツールとなる。

<引用文献>

- (1) W.A. Soffa, D.E. Laughlin: *Prog. Mater. Sci.*, 49 (2004) 347- 366.
- (2) S. Semboshi, M. Ishikuro, S. Sato, K. Wagatsuma, A. Iwase, T. Takasugi: *Metal. Mater. Trans. A*, A45 (2014) 3401-3411.

<謝辞> 本研究は、東北大学金属材料研究所 新素材共同研究開発センター 永野勇氏、同所分析コア室 石黒三岐雄氏、先端電子顕微鏡室 青柳英二氏の支援により遂行された。

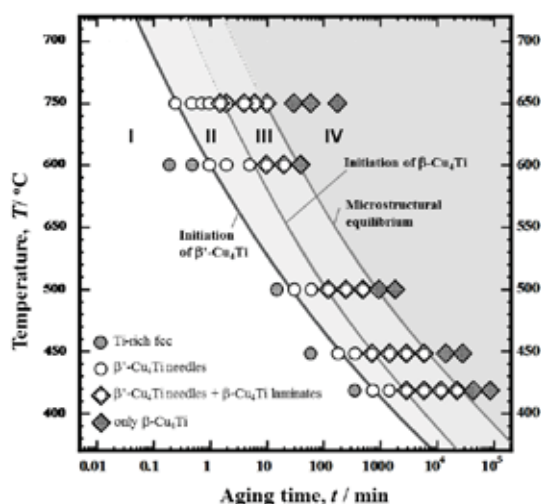


Fig. 2. A TTT diagram constructed for the Cu-4 at.% Ti alloy specimens. The initiation of the β' -Cu₄Ti precipitation, formation of β -Cu₄Ti species, and microstructural equilibrium are represented by the solid lines. The precipitate structure was evaluated by the FESEM and TEM-SAED techniques.

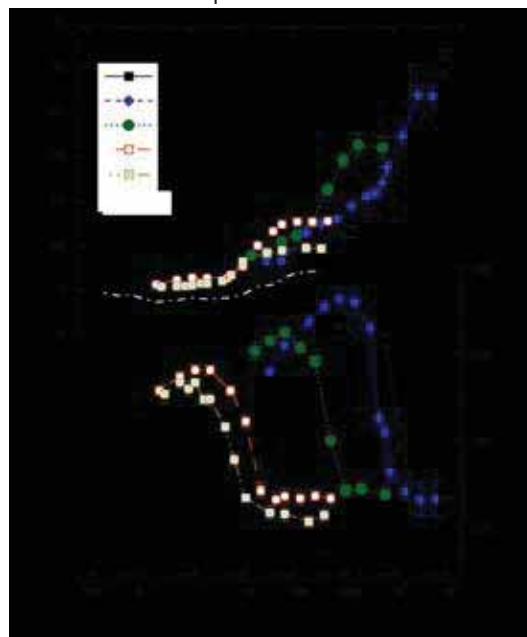


Fig. 3. (a) Electrical conductivity and (b) hardness values for the Cu-4 at.% Ti alloy specimens aged between 420 °C and 650 °C.

Kinetics and Equilibrium of Age-Induced Precipitation in Cu-Ti Binary Alloys

S. Semboshi^{a,*}, S. Amano^b, J. Fu^c, A. Iwase^b, and T. Takasugi^b

^a *Institution for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan*

^b *Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Gakuencho1-1, Nakaku, Sakai 599-8531, Japan*

Transformation kinetics and phase equilibrium of metastable and stable precipitates in age-hardenable Cu-Ti binary alloy have been investigated. The microstructure of the supersaturated solid solution evolves in four stages: compositional modulation due to spinodal decomposition, continuous precipitation of the needle-shaped metastable α -Cu₄Ti, discontinuous precipitation of cellular components containing stable β -Cu₄Ti lamellae, and eventually precipitation saturation at equilibrium. In specimens aged below 650 °C, the stable β -Cu₄Ti phase is produced only due to the cellular reaction. The precipitation kinetics and phase equilibrium for the specimens aged between 420 °C and 650 °C were characterized in accordance with a time–temperature–transformation (TTT) diagram and a Cu–Ti partial phase diagram, which were utilized to determine the alloy microstructure, strength, and electrical conductivity.

Metall. Mater. Trans. A, 48 (2017) 1501-1511.

The microstructural evolution of a Cu-4 at.% Ti alloy during aging at 450 °C to 700 °C was studied by performing XRD and ICP-OES-based analyses on the aging-induced precipitates extracted from the parent specimens, as well as by conventional microstructural observations. The microstructural evolution of the specimens isothermally aged at temperatures between 420 °C and 700 °C progressed in accordance with the following sequence: (i) compositional modulation due to spinodal decomposition, (ii) continuous precipitation of the needle-shaped metastable α -Cu₄Ti species with a tetragonal structure, (iii) discontinuous precipitation of the cellular components containing the lamellar stable β -Cu₄Ti species with an orthorhombic structure, and (iv) precipitation saturation in the equilibrium state. For the specimens aged below 923 K (650 °C), the formation of the stable β -Cu₄Ti phase is limited by the cellular reaction at the grain boundaries, which leads to the ultimate occupation by the cellular components in the specimens during the final aging stage. In the case of aging at 973 K (700 °C), both the nucleated stable β -Cu₄Ti species and pre-existing α -Cu₄Ti precipitates grow at the grain boundaries (most likely because of the prominent bulk diffusion at high temperatures).

According to the TTT diagram proposed in this study as shown in Fig. 1, the kinetics of the β -Cu₄Ti initiation due to cellular reaction corresponds to the aging conditions for achieving alloy peak hardness at temperatures below 650 °C. The proposed TTT diagram also reveals that low-temperature aging increases the electrical conductivity of peak-hardened specimens up to the values exceeding 15 % IACS.

In this study, the Cu-rich portion of the Cu–Ti binary phase diagram was revised based on the compositional analysis of the precipitates performed after the extraction procedure, which is shown in Fig. 2. The solidus lines for the α phase of the Cu solid solution and β -Cu₄Ti precipitates can be described by solid lines in Fig. 2, which were just different from previous report [1,2].

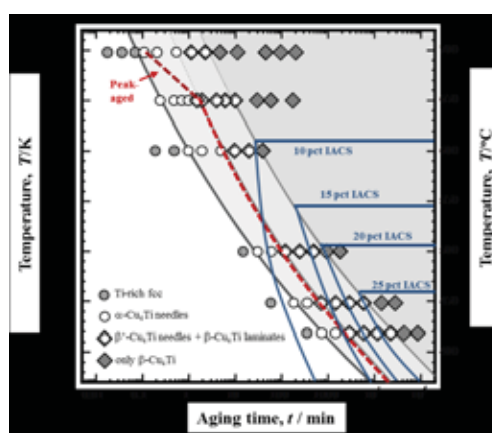


Fig. 1. Aging conditions drawn on the TTT diagram for the peak aged and fully aged Cu-4 at. pct Ti alloy specimens, which resulted in an increase in the alloy electrical conductivity from 10 % to 25 % IACS.

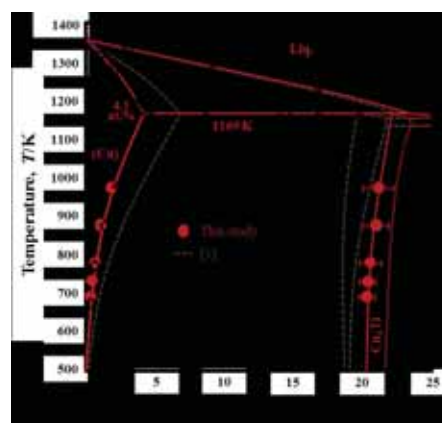


Fig. 2. A Cu-rich portion of the Cu–Ti binary partial phase diagram proposed in this study, which is depicted by the solid lines. The solid circles represent the experimental data obtained in this study.

References

- [1] M.A. Turchanin, P.G. Agraval, and A.R. Abdulov: Powder Metall. Met. Ceram., 47 (2008) 344-360
- [2] V.N. Eremenko, Y.I. Buyanov, and N.M. Panchenko: Powder Metall. Met. Ceram., 9 (1970) 410-419

4.1.5 吉年規治助教 成果リスト

A. 雑誌・論文掲載

- ① N. Yodoshi, R. Yamada, N. Nomura, K. Kikuchi, A. Kawasaki, "Effects of nanocrystallisation on saturation magnetisation of amorphous $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ ", *Materials Research Letters*, 6 (2018) 100-105.
- ② 川崎亮, 吉年規治, 「金属ガラス単分散球形粒子の作製とマイクロ粘性流動加工」, 山陽特殊製鋼技報, 24 (2017) 2-9.
- ③ 吉年規治, 「金属ガラス単分散球形粒子の作製とマイクロ粘性流動加工」, ふえらむ, 22 (2017), 23-27.

B. 国内学会発表

- ① 吉年規治, 峯岸剛太, 山田類, 菊池圭子, 野村直之, 川崎亮, 「FeCoSiBP アモルファス単粒子のナノ結晶化と磁気特性評価」, 粉体粉末冶金協会春季大会, 2017.6.1, 早稲田大学国際会議場 (東京都内)
- ② 吉年規治, 大川舜平, 山田類, 野村直之, 菊池圭子, 川崎亮, 「Fe-Si-B-P-(Cu)系急冷単分散粒子のナノ結晶化挙動と磁気特性」, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 2017.9.7, 北海道大学 (北海道札幌市)
- ③ 品川一成, 吉年規治, 山田類, 川崎亮, 「鉄系金属ガラス粒子マイクロ鍛造加工の粘弾性解析」, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 2017.9.7, 北海道大学 (北海道札幌市)
- ④ 青柳慶真, 吉年規治, 菊池圭子, 野村直之, 川崎亮, 「金属ガラスの粘性流動成形加工による感圧素子用ダイヤフラムの作製」, 粉体粉末冶金協会秋季大会, 2017.11.9-10, 京都大学百周年時計台記念館 (京都府京都市)
- ⑤ 峯岸剛太, 吉年規治, 菊池圭子, 野村直之, 川崎亮, 「Fe-Co-Si-B-P 系急冷単分散粒子のナノ結晶化挙動と磁気特性の Co 濃度依存性」, 粉体粉末冶金協会秋季大会, 2017.11.9, 京都大学百周年時計台記念館 (京都府京都市)
- ⑥ 鈴木潮里, 栗田大樹, 坂井田喜久, 近藤勝義, 梅田純子, 吉年規治, 「Ti6Al4V-TiB 複合材料の微細構造と引張特性の関係」, 日本複合材料学会第 9 回日本複合材料会議 (JCCM-9), 2018.2.28, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府田辺市)

C. 国際学会発表

- ① N. Yodoshi, R. Yamada, A. Kawasaki, "Fabrication of mono-dispersed amorphous $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ particles by container-less solidification process and their soft magnetic property", 16th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ16), 2017.8.29, Leoben (Austria)
- ② N. Yodoshi, R. Yamada, A. Kawasaki, "Nanocrystallization behavior of rare-metal-free ferrous amorphous mono-dispersed particles prepared by container-less solidification process.", 2017 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2017.11.7, Boston (USA)

D. 競争的資金

- ① JSPS 科研費 15K18244 (研究代表者)

E. その他

- ① 学生指導
東北大学工学研究科修士課程 2 名
東北大学工学部 2 名

成果報告書

Fe₇₆Si₉B₁₀P₅ アモルファス粒子の飽和磁束密度に及ぼすナノ結晶化の影響調査

吉年規治¹⁾, 山田類²⁾, 大川舜平³⁾, 野村直之³⁾, 菊池圭子³⁾, 川崎亮³⁾,
1) 金属材料研究所, 2) 東北大学学際科学フロンティア研究所, 3) 東北大学大学院工学研究科

鉄系非晶質単分散粒子を無容器凝固法により作製し、熱処理を行った後に、その内部構造と磁気特性の関係性について XRD や TEM, VSM を用いて調査を行った。その結果、熱処理により α -Fe や Fe-B 加工物のナノ結晶相が析出し、熱処理温度とともにそれらの比率が変化していくことが確認された。またそれらの比率の変化に伴い、飽和磁束密度も変化することが確認された。さらに、無容器凝固法で作製した粒子は従来の急冷法を用いたリボン材と比較して高い飽和磁束密度を示すことが明らかとなった。これはより均一な結晶粒径を有する α -Fe 相が多く析出していることに起因していることが明らかとなった。

【1】緒言

近年の環境問題を背景により優れた磁気特性を有する軟磁性材料の開発が注目され、積極的な研究開発が進められている^[1]。非晶質軟磁性材料は、広い周波数帯域で低いコアロス特性を示すため、これらを用いた各種磁気デバイスはエネルギーロスを最小限にできるものとして期待されている^[2]。また、近年では非晶質マトリクス中にナノ結晶 α -Fe を高密度に分散させた組織を有する材料が報告されており、低いコアロスと高い透磁率・飽和磁束密度を同時に満足するため、ケイ素鋼に置き換わる可能性を秘めた材料として注目されている^[3]。

本研究では、均質な内部組織構造を有する完全球形状の粒子を作製し、その 1 つを用いて磁気特性調査を行った。Fe₇₆Si₉B₁₀P₅ アモルファス粒子をパルス圧力付加オリフィス噴射法と呼ばれる無容器凝固法により作製した。本法では、内部に含まれる核生成サイトを極限にまで低下させることが見いだされており、得られる粒子に対し適当な熱処理を施すことにより、均質なナノ結晶相を内部に析出させることが可能である^[4]。また、球形状の粒子 1 つを用いた磁気特性評価を行うことで、3 次元的に等方かつ周囲の磁気相互作用を受けない環境下で評価することができるため、ナノ結晶化に伴う磁気特性の変化など、詳細な組織変化と材料そのものの本質的な磁気特性の関係性などの議論を行うことが可能であると考えられる。

【2】実験方法

高周波溶解により合金化した Fe₇₆Si₉B₁₀P₅ 母合金を破碎し、パルス圧力付加オリフィス噴射法を用いて単分散粒子の作製を行った。得られた粒子は XRD による構造解析、DSC 熱分析によるガラス転移の有無および結晶化温度の評価を行った。その後、種々温度で熱処理を行い内部にナノ結晶相を析出させ、詳細な内部組織構造評価を XRD および TEM により調査した。磁気特性については 1 つの粒子を用いて VSM により評価を行った。

【3】結果

種々の調査から、無容器凝固法により作製した粒子は、熱処理により内部に均一な α -Fe ナノ結晶粒が多数析出しており、これに伴い飽和磁束密度も上昇していくことが確認された。図 1 は VSM により評価した単粒子およびリボン材の飽和磁束密度の熱処理温度依存性を示したものである。833 K まではより多くの α -Fe が析出するため飽和磁束密度も高くなっていくが、より高い熱処理温度領域では析出した α -Fe 相が粗大化していくと同時に Fe-B 化合物相へと変化していくため、飽和

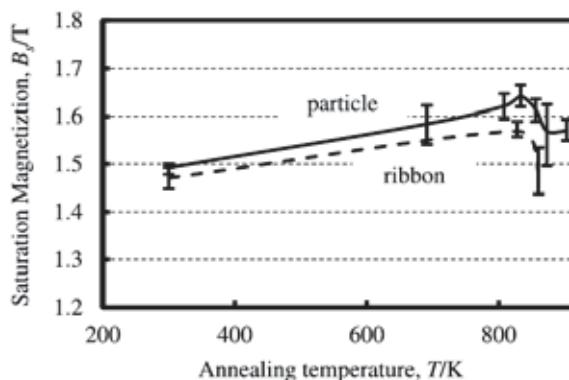


図 1 Fe₇₆Si₉B₁₀P₅ 単粒子およびリボン材の飽和磁束密度の熱処理温度依存性

磁束密度も低下していく様子が確認された。さらに、従来の急冷法で作製したリボン材においては、より低い温度領域から α -Fe 相から Fe-B 化合物相への相変態が起きるため、飽和磁束密度の上昇も小さかったものと結論付けられた。

<引用文献>

- (1) R. Hasegawa, Present status of amorphous soft magnetic alloys. *J. Mag. Mag. Mater.*, (2000) 215-216, 240-245.
- (2) ME McHenry, F. Johnson, H. Okumura, et al., The kinetics of nanocrystallization and microstructural observations in FINEMET, NANOPERM and HITPERM nanocomposite magnetic materials. *Scrip. Mater.*, 48 (2003) 881-887.
- (3) Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J. Appl. Phys.*, 64 (1988) 6044-6046.
- (4) R. Yamada, N. Yodoshi, A. Kawasaki, Effects of cooling rates and container walls in preparation of spherical Fe and Pd based metallic glassy particles. *J. J. Inst. Metals*, 77 (2013) 139-146.

<謝辞> 本研究成果は日本学術振興会科学研究費補助金・若手研究 (B) (15K18244) および、日立金属・材料科学財団の材料科学研究助成によるサポートにより得られたものである。ここに記して謝意を表す。

Effects of nanocrystallisation on saturation magnetisation of amorphous $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$

N. Yodoshi^{*,a}, S. Ookawa^b, R. Yamada^c, N. Nomura^b, K. Kikuchi^b, A. Kawasaki^b

^aInstitute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

^b Department of Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-02 Aramaki-Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan.

^c Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University, 6-3 Aramaki-Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan

Amorphous $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ particles were fabricated by a container-free solidification process and subsequent annealing, and their structural and magnetic properties were investigated by X-ray diffraction analysis, transmission electronic microscopy, and vibrating sample magnetometry. The annealing induced the nanocrystallisation of α -Fe and Fe-B compounds. The proportions of the different crystalline phases formed were dependent on the annealing temperature. The saturation magnetisation of the single particles was higher than that of the samples prepared by a conventional quenching process; this was attributable to the higher homogeneity of the nanocrystalline grains of the former as well as their higher α -Fe to Fe-B compound ratio.

Materials Research Letters, 6, (2018) 100-105

Soft-magnetic materials that exhibit high magnetic performance in electronic and power devices have attracted considerable interest for their energy-saving potential and have, therefore, become the focus of extensive research efforts [1]. Non-equilibrium soft-magnetic materials show lower core losses over a wide frequency range, and this is expected to significantly reduce the energy conversion losses in the devices based on these materials [2]. Materials containing a high density of fine nanocrystalline α -Fe grains within the amorphous matrix have been developed; these materials exhibit lower core losses and higher permeabilities and saturation magnetic flux densities as compared to those of silicon steel [3].

In this study, we investigated the magnetic properties of a single spherical particle with a homogeneous inner structure. The $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ particle was fabricated by a container-free solidification process called the pulsated orifice ejection method (POEM). With this method, the number of inner nucleation sites is reduced, resulting in nanocrystalline grains with greater homogeneity after annealing under optimised conditions [4]. In addition, the magnetic isotropy of the particle and the absence of perturbing magnetic interactions (due to the absence of other magnetic particles in the vicinity of the particle being investigated) allowed the intrinsic magnetic properties of the material to be evaluated in relation to its nanocrystallisation behaviour.

Figure 1 shows the annealing temperature dependence of the saturation magnetisation of a single particle as measured by the VSM. The obtained results in this study indicated that the uniform nanocrystallisation of α -Fe occurred when the samples were annealed post fabrication. Accordingly, the saturation magnetization increased with the annealing temperature up to 833 K, while annealing at higher temperatures induced the transformation of α -Fe into Fe-B compounds. This phase transformation was detrimental to the magnetic

properties, as evidenced by a decrease in the saturation magnetisation. Similarly, the lower saturation magnetisation exhibited by the ribbons is attributable to a similar phase transformation early in the annealing process. This study demonstrates the feasibility of determining the magnetic properties of a material through single-particle investigations.

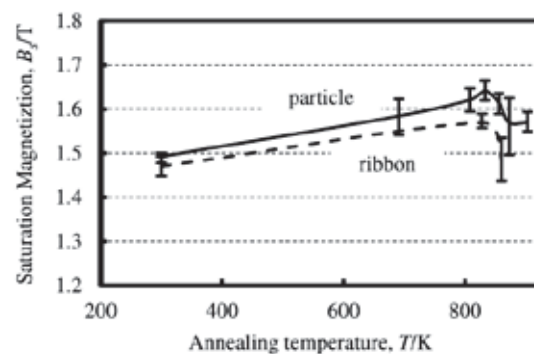


Fig.1 Annealing temperature dependence of saturation magnetisation of single particle.

References

- [1] R. Hasegawa, Present status of amorphous soft magnetic alloys. *J. Mag. Mater.*, (2000) 215-216, 240-245.
- [2] ME McHenry, F. Johnson, H. Okumura, et al. The kinetics of nanocrystallization and microstructural observations in FINEMET, NANOPERM and HITPERM nanocomposite magnetic materials. *Scrip. Mater.*, 48 (2003) 881-887.
- [3] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J. Appl. Phys.*, 64 (1988) 6044-6046.
- [4] R. Yamada, N. Yodoshi, A. Kawasaki. Effects of cooling rates and container walls in preparation of spherical Fe and Pd based metallic glassy particles. *J. J. Inst. Metals*, 77 (2013) 139-146.

4.1.6 張岩助教 成果リスト

A. 雑誌・論文掲載

- ① Y. Wang, Y. Zhang, A. Makino, Y. Kawazoe, "First principle study on the Si effect in the Fe-based soft magnetic nano-crystalline alloys", *J. Alloys Compd.*, 730 (2018) 196-200.
- ② Y. Zhang, Y. Wang, A. Makino, "Structural and magnetic properties on the Fe-B-P-Cu-W nano-crystalline alloy system", *AIP Adv.*, 8 (2018) 047703.
- ③ P. Sharma, Y. Zhang, A. Makino, "Magnetic properties of L1₀ FeNi phase developed through annealing of an amorphous alloy", *IEEE Trans. Magn.*, 53 (2017) 2100910.
- ④ F. Hu, S. Zhu, S. Chen, Y. Li, L. Ma, T. Wu, Y. Zhang, C. Wang, C. Liu, X. Yang, L. Song, X. Yang, Y. Xiong, "Amorphous Metallic NiFePA Conductive Bulk Material Achieving High Activity for Oxygen Evolution Reaction in Both Alkaline and Acidic Media", *Adv. Mater.*, 1606570 (2017) 1-9.
- ⑤ Y. Zhang, P. Sharma, A. Makino, "Effects of minor precipitation of large size crystals on magnetic properties of Fe-Co-Si-B-P-Cu alloy", *J. Alloys Compd.*, 709 (2017) 663-667.
- ⑥ A. Takeuchi, K. Takenaka, Y. Zhang, Y.C. Wang, A. Makino, "Stress-Enhanced Transformations from Hypothetical B2 to Stable L1₀ and Amorphous to fcc Phases in Fe₅₀Ni₅₀ Binary Alloy by Molecular Dynamic Simulations" *Mater. Trans.*, 58 (2017) 646-654.
- ⑦ A. Takeuchi, T. Wada, Y. Zhang, "MnFeNiCuPt and MnFeNiCuCo high-entropy alloys designed based on L1₀ structure in Pettifor map for binary compounds", *Intermetallics*, 82 (2017) 107-115.

B. 国際学会発表

- ① Y. Zhang, Y. Wang, A. Makino, "NANOMET and FINEMET: Investigation on the crystallization mechanism between different kinds of Fe-based soft magnetic nanocomposite alloys", *IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG 2017)*, 2017.4.27, Dublin (Ireland)
- ② P. Sharma, Y. Zhang, A. Makino, "Magnetic properties of L1₀ FeNi phase developed through annealing of an amorphous alloy", *IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG 2017)*, 2017.4.25, Dublin (Ireland)
- ③ Y. Zhang, Y. Wang, A. Makino, "Effect of adding W and Si on the critical heating rate in fabricating the Fe-based nanocrystalline alloys", *23rd Soft Magnetic Materials Conference (SMM23)*, 2017.9.12, Sevilla (Spain)

C. 競争的資金

- ① JSPS 科研費, 15K181990 (研究代表者)
- ② JSPS 科研費, 17H06154 (研究分担者)

成果報告書

Effects of Minor Precipitation of Large Size Crystals on Magnetic Properties of Fe-Co-Si-B-P-Cu Alloy

Y. Zhang¹⁾, P. Sharma²⁾, A. Makino²⁾

¹⁾ Institute for Materials Research, Tohoku University

²⁾ New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

Nanocrystalline $\text{Fe}_{81.3}\text{Co}_4\text{Si}_{0.5}\text{B}_{9.5}\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ alloy shows low coercivity ($H_c < 10$ A/m), but a minor increase in Co from 4 to 5 at.% ($\text{Fe}_{81.3}\text{Co}_5\text{Si}_{0.5}\text{B}_{8.5}\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$) results in a drastic increase in H_c (> 60 A/m). In terms of structure both the alloys in as-quenched state exhibit similar X-ray diffraction patterns. However, existence of a very few large sized crystals (above 100 nm) in as-quenched state enhances the H_c . It is possible to obtain a B_s of 1.88-1.90 T in this system but it is at the cost of an increase in H_c .

【1】緒言

During our efforts to further enhance the B_s of Fe-Co-Si-B-P-Cu alloys, we noticed that some of the ribbons exhibiting similar X-ray diffraction pattern in as-quenched state showed significantly higher H_c . Reliable use of this alloy requires a clear understanding of this problem. Present study not only clarify the reasons for higher H_c in X-ray amorphous like Fe-Co-Si-B-P-Cu ribbons but also emphasizes on the upper limit for obtaining high B_s and low H_c simultaneously. Based on experimental results and the model of nanocrystallization in NANOMET[®] type alloys [1], we figured out that the upper limit for simultaneous existence of high B_s and low H_c in Fe-Co-Si-B-P-Cu alloys is governed by the minor precipitation of larger sized α -Fe(-Co) crystals in as-quenched state.

【2】実験方法

$\text{Fe}_{81.3}\text{Co}_x\text{Si}_{0.5}\text{B}_{13.5-x}\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ ($x=3.0-6.0$ at.%) ribbons were prepared by a single roller melt spinner. The crystallization of amorphous ribbons was carried out in an infrared furnace (IR furnace) under the flowing argon gas. The microstructure of melt-spun and annealed ribbons was examined by XRD with Cu $K\alpha$ radiation, and TEM. Thermal properties were studied by using a DSC at a heating rate of 40 °C/min under flowing argon gas. B_s was calculated from M_s measured by VSM. A DC B-H loop tracer was used for the measurement of H_c .

【3】結果

$\text{Fe}_{81.3}\text{Co}_x\text{Si}_{0.5}\text{B}_{13.5-x}\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ ($x=3.0-6.0$ at.%) ribbons annealed under optimum conditions exhibit peaks only corresponding to bcc Fe(-Co) phase. Higher concentration of Co results in a high B_s of 1.88-1.90 T, due to crystallization of a large number Fe(-Co) grains. The H_c of as-quenched ribbons is similar, and it is measured to be ~ 20 A/m. After optimum annealing, H_c was found to decrease to below 10 A/m with $x < 4$, but minor increase in $x > 4$ at.% results in a drastic increase in $H_c > 60$ A/m. The average grain size (D) estimated from XRD based on Scherrer formula was found to increase when $x > 4$. The possible reasons for rapid increase in H_c could be increase in D .

For magnetic softness, we investigated the effects of heating rate (HR) to attain a desired annealing temperature, on H_c and grain size in $Fe_{81.3}Co_xSi_{0.5}B_{13.5-x}P_4Cu_{0.7}$ ($x=3$ and 5) (Fig. 1a). With an increase in HR from 10–100 °C/min, H_c was found to decrease due to refinement of nanocrystalline structure, which is very important to grow the pre-existing and newly created nuclei together during the annealing. This makes HR important, so that pre-existing nuclei do not have enough time to grow when the furnace temperature is raising from room temperature to the optimum annealing temperature. However in the present case HR as high as 800 °C/min cannot result in a finer nanocrystalline structure.

For understanding the difference a minor increase in Co content leads to such a big difference in H_c , nanostructure was examined by TEM (Fig. 1b). Absence of crystalline precipitates in the amorphous matrix is clearly observed for the ribbons with $x < 4$ at.% (completely amorphous). However for $x > 4$ at.%, a low density of crystalline precipitates can be noticed from the TEM images. The density of crystalline precipitates is so low that it could not be detected in XRD measurement, but the crystalline precipitates are quite big in size ~100-200 nm. Both the ribbons appear to have a similar nanocrystalline structure except some regions with bigger grains (black region) in the case ribbons with $x \sim 5$ at.%. Presence of larger size crystals in as-quenched amorphous state may affect the crystallization process around them during annealing. This is due to compositional inhomogeneity between the regions near the crystalline precipitate and the completely amorphous matrix. Alternatively, precipitation of crystalline grains in alloys with composition very close to the limit of amorphous forming ability may stabilize the whole amorphous matrix by acquiring the excess Fe(-Co) from the matrix to the crystallites precipitates. During annealing, the former case may leads to wider grain size distribution, whereas the later process may result in an increase in average grain size.

In Fe-Co-Si-B-P-Cu system the best combination of H_c (< 10 A/m) and B_s (~ 1.83 - 1.85 T) is obtained when Co is ~ 4 at.%. This paper is very useful for understanding/solving the problems of unintentional changes in magnetic properties, which may arise from slight variations in metal to metalloid ratio and/or reduction in amorphous forming ability due to instrumental problems (such as cooling rate etc.) during mass production of these ribbons.

【4】 結論

Nanocrystalline $Fe_{81.2}Co_4Si_{0.5}B_{9.5}P_4Cu_{0.8}$ alloy shows low $H_c < 10$ A/m, but a minor increase in Co from 4 to 5 at.% ($Fe_{81.3}Co_5Si_{0.5}B_{8.5}P_4Cu_{0.7}$) results in a drastic increase in H_c (higher than 60 A/m). In as-quenched state, both the alloys appear to be similar in terms of physical appearance and XRD measurements. It is possible to realize a fine nanocrystalline structure with bcc Fe(-Co) phase in ribbons with higher concentration of Co. However, existence of a few very large crystals (> 100 nm) in as-quenched state for higher concentration of Co enhances the coercivity. Large numbers of fine bcc Fe(-Co) nuclei (~ 2 - 5 nm) in as-quenched state for ribbons with higher Co concentration (here means higher total concentration of Fe-Co) results in a very high B_s after optimum annealing. In Fe-Co-Si-B-P-Cu system the best combination of H_c (< 10 A/m) and B_s (~ 1.83 - 1.85 T) is obtained when Co is ~ 4 at.%. This paper is very useful for understanding/solving the problems of unintentional changes in magnetic properties, which may arise from slight variations in metal to metalloid ratio and/or reduction in amorphous forming ability due to instrumental problems (such as cooling rate etc.) during mass production of these ribbons.

< 引用文献 >

(1) P. Sharma, X. Zhang, Y. Zhang, A. Makino, Scr. Mater. 95 (2015) 3.

< 謝辞 > This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number 15K18199 and "Tohoku Innovative Materials Technology Initiatives for Reconstruction (TIMT)", which funded by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) and Reconstruction Agency, Japan.

Effects of Minor Precipitation of Large Size Crystals on Magnetic Properties of Fe-Co-Si-B-P-Cu Alloy

Y. Zhang^{a,*}, P. Sharma^{b,*}, A. Makino^b

^a Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

^b Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

Nanocrystalline $\text{Fe}_{81.3}\text{Co}_4\text{Si}_{0.5}\text{B}_{9.5}\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ alloy shows low coercivity ($H_c < 10$ A/m), but a minor increase in Co from 4 to 5 at.% ($\text{Fe}_{81.3}\text{Co}_5\text{Si}_{0.5}\text{B}_{8.5}\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$) results in a drastic increase in H_c (>60 A/m). In terms of structure both the alloys in as-quenched state exhibit similar X-ray diffraction patterns. However, existence of a very few large sized crystals (above 100 nm) in as-quenched state enhances the H_c . It is possible to obtain a B_s of 1.88–1.90 T in this system but it is at the cost of an increase in H_c .

Journal of Alloys and Compounds, 709 (2017) 663-667

During our efforts to further enhance the B_s of Fe-Co-Si-B-P-Cu alloys [1], we noticed that some of the ribbons exhibiting similar X-ray diffraction pattern in as-quenched state showed significantly higher H_c . Reliable use of this alloy requires a clear understanding of this problem. Present study not only clarify the reasons for higher H_c in X-ray amorphous like Fe-Co-Si-B-P-Cu ribbons but also emphasizes on the upper limit for obtaining high B_s and low H_c simultaneously. We figured out that the upper limit for simultaneous existence of high B_s and low H_c in Fe-Co-Si-B-P-Cu alloys is governed by the minor precipitation of larger sized α -Fe(-Co) crystals in as-quenched state.

$\text{Fe}_{81.3}\text{Co}_x\text{Si}_{0.5}\text{B}_{13.5-x}\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ ($x=3.0-6.0$ at.%) ribbons annealed under optimum conditions exhibit peaks only corresponding to bcc Fe(-Co) phase. Higher concentration of Co results in a high B_s of 1.88–1.90 T, due to crystallization of a large number Fe(-Co) grains. The H_c of as-quenched ribbons is similar, and it is measured to be ~ 20 A/m. After optimum annealing, H_c was found to decrease to below 10 A/m with $x < 4$, but minor increase in $x > 4$ at.% results in a drastic increase in $H_c > 60$ A/m. The average grain size (D) estimated from XRD based on Scherrer formula was found to increase when $x > 4$. The possible reasons for rapid increase in H_c could be increase in D .

For magnetic softness, we investigated the effects of heating rate (HR) to attain a desired annealing temperature, on H_c and grain size in $\text{Fe}_{81.3}\text{Co}_x\text{Si}_{0.5}\text{B}_{13.5-x}\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ ($x=3$ and 5) (Fig. 1a). With an increase in HR from 10–100 °C/min, H_c was found to decrease due to refinement of nanocrystalline structure, which is very important to grow the pre-existing and newly created nuclei together during the annealing. This makes HR important, so that pre-existing nuclei do not have enough time to grow when the furnace temperature is raising from room temperature to the optimum annealing temperature. However in the present case HR as high as 800 °C/min cannot result in a finer nanocrystalline structure.

For understanding the difference a minor increase in Co content leads to such a big difference in H_c , nanostructure was examined by TEM (Fig. 1b). Absence of crystalline precipitates in the amorphous matrix is clearly observed for the ribbons with

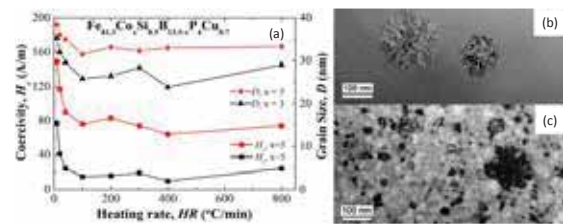


Fig. 1. (a) HR dependences of H_c and D , for the annealed ribbons ($x=3$ and 5 at.%); bright field TEM images of as-quenched (b) and annealed (c) ribbons ($x=5$) of $\text{Fe}_{81.3}\text{Co}_x\text{Si}_{0.5}\text{B}_{13.5-x}\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$.

$x < 4$ at.% (completely amorphous). However for $x > 4$ at.%, a low density of crystalline precipitates can be noticed from the TEM images. The density of crystalline precipitates is so low that it could not be detected in XRD measurement, but the crystalline precipitates are quite big in size $\sim 100-200$ nm. Both the ribbons appear to have a similar nanocrystalline structure except some regions with bigger grains (black region) in the case ribbons with $x=5$ at.%. Presence of larger size crystals in as-quenched amorphous state may affect the crystallization process around them during annealing. This is due to compositional inhomogeneity between the regions near the crystalline precipitate and the completely amorphous matrix. Alternatively, precipitation of crystalline grains in alloys with composition very close to the limit of amorphous forming ability may stabilize the whole amorphous matrix by acquiring the excess Fe(-Co) from the matrix to the crystallites precipitates. During annealing, the former case may lead to wider grain size distribution, whereas the later process may result in an increase in average grain size.

In Fe-Co-Si-B-P-Cu system the best combination of H_c (< 10 A/m) and B_s ($\sim 1.83-1.85$ T) is obtained when Co is ~ 4 at.%. This paper is very useful for understanding/solving the problems of unintentional changes in magnetic properties, which may arise from slight variations in metal to metalloid ratio and/or reduction in amorphous forming ability due to instrumental problems (such as cooling rate etc.) during mass production of these ribbons.

References

- [1] Y. Zhang, P. Sharma, and A. Makino, Phys. Rev. Lett. IEEE Trans. Magn. 50 (2014) 2003004.

4.2 項目別件数一覧

1. 研究部

・ 構造制御研究部

	外部資金		特許			論文	国内会議				国際会議				受賞
	科研費	科研費以外	出願	公開	登録		口頭	ポスター	招待	基調	口頭	ポスター	招待	基調	
R.Belosludov 准教授	2					6					3	1	2	1	

・ 産学共同研究部

	外部資金		特許			論文	国内会議				国際会議				受賞
	科研費	科研費以外	出願	公開	登録		口頭	ポスター	招待	基調	口頭	ポスター	招待	基調	
古原 忠 教授	1					15			3				5		1
千葉 晶彦 教授						20	26	1			10		4	1	

2. 共同利用ステーション

・ 物質合成ステーション

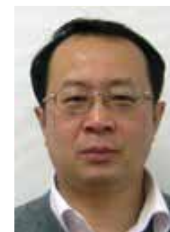
	外部資金		特許			論文	国内会議				国際会議				受賞
	科研費	科研費以外	出願	公開	登録		口頭	ポスター	招待	基調	口頭	ポスター	招待	基調	
後藤 孝 教授	1	17				31			5				7	3	2
高梨 弘毅 教授	2	2	1	2		25	10	5	7	2	4	9	6	5	4
加藤 秀実 教授						15	4	6	1	1	1	6	1		1

・ 性能評価ステーション

	外部資金		特許			論文	国内会議				国際会議				受賞
	科研費	科研費以外	出願	公開	登録		口頭	ポスター	招待	基調	口頭	ポスター	招待	基調	
杉山 和正 教授	2					10	4	13	1						
今野 豊彦 教授	2	1				3		1							

・ 結晶作製ステーション

	外部資金		特許			論文	国内会議				国際会議				受賞
	科研費	科研費以外	出願	公開	登録		口頭	ポスター	招待	基調	口頭	ポスター	招待	基調	
吉川 彰 教授	3	4				38	37	4	1		28	42	6		1
且井 宏和 特任准教授	4					21	9	1	4		5	4	1		2



Hard magnetic nanoporous FePt alloys produced by dealloying melt-spun Fe-Pt-B alloy and subsequent heat treatment

Dalian University of Technology, Dalian, China

From 21th of August to 5th of September 2017, I worked as a visiting professor in the Cooperative Research and Development Center for Advanced Materials (CRDAM) at the Institute of Materials Research, Tohoku University with Associate Professor Rie UMETSU. During this visit, I have mainly investigated the structure and magnetic properties of the nanoporous FePt alloys, which are fabricated by dealloying the melt-spun Fe-Pt-B alloys.

Nanoporous metals possess many unique physicochemical properties, what are greatly different from those of the bulk alloy systems, which have attracted increasing attention for a wide variety of functional applications. The most of the reported nanoporous metals were fabricated by electrochemical dealloying from the simple phase solid solution or amorphous alloys, and dual-phase alloys, where the less noble components are selectively dissolved while remained noble components form a three-dimensional nanoporous structure through surface diffusion.

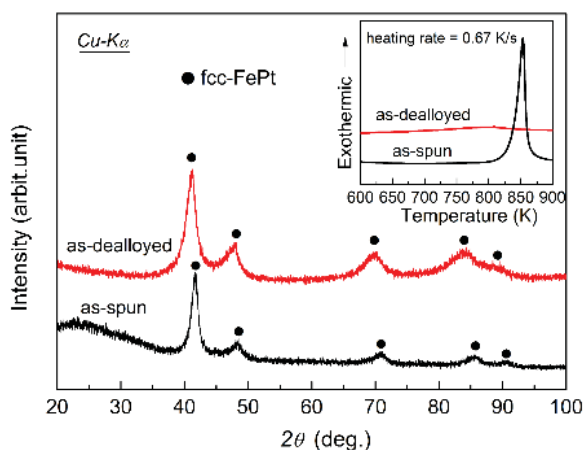


Fig. 1. XRD patterns of the melt-spun $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{20}\text{B}_{20}$ alloy ribbons before and after dealloying. Inset in shows the DSC curves.

It has been reported that soft magnetic nanoporous Ni exhibits higher coercivity and a lower saturation magnetization than Ni [1]. To date, however, less attention has been paid to the synthesis of the hard magnetic nanoporous alloys, which can be expected to apply in the fluidic based separation. Fe-Pt alloys have gained much interest for the appearance of hard magnetic characteristics resulting from an order faced-centered tetragonal FePt phase ($L1_0$ -FePt) with very high magnetic crystalline anisotropy. Recently,

we have succeeded in fabricating the nanoporous PtFe (np-PtFe) alloys by dealloying the melt-spun Fe-Pt-B amorphous alloys [2]. However, the np-PtFe alloys show low coercivity (H_c) even after annealing. In this work, we prepared the np-PtFe alloys by dealloying a melt-spun dual-phase Fe-Pt-B alloys, and investigated the structure and magnetic properties of the np-PtFe alloys before and after heat treatments.

Fig. 1 shows the XRD patterns of the melt-spun $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{20}\text{B}_{20}$ ribbons before and after dealloying in H_2SO_4 solution. All diffractions peaks are indexed to the fcc-FePt phase. After dealloying, the peak positions are found to shift towards lower diffraction angles, from which the change of the lattice-constant from 0.376 to 0.381 nm is identified. The increase of lattice-constant is to the reduced Fe content in the fcc-FePt phase. The HRTEM result confirmed that the melt-spun ribbon possesses a nanoscale mixed structure consisting of amorphous and fcc-FePt phases [3]. DSC results (Fig.1 inset) show that the exothermic peak due to the crystallization of amorphous phase disappears after dealloying, indicating that the dealloyed sample composed of a single fcc-FePt phase.

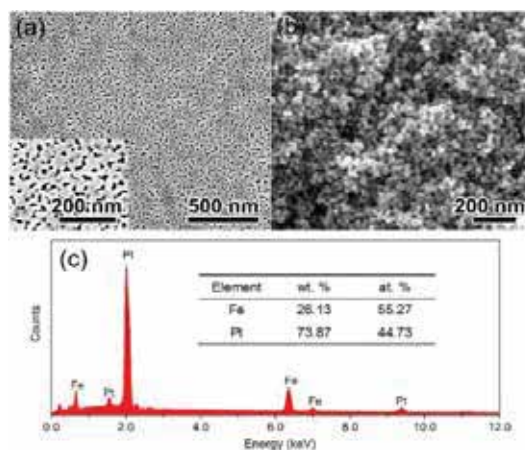


Fig. 2. Top-view (a) and cross-sectional (b) SEM images, and EDS spectrum (c) of the $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{20}\text{B}_{20}$ ribbons after dealloying.

Fig. 3 shows hysteresis loops of the np-PtFe alloy before and after annealing at 943 K for 600 s. Compared with the soft magnetic np-PtFe alloy, the annealed sample exhibits the hard magnetic characteristic, the H_c and saturation magnetization are 8.42 kOe and 51.36 emu/g, respectively. The XRD pattern of the sample is shown in Fig. 4. Only the $L1_0$ -FePt phase is identified from the diffraction

peaks of the sample after annealing. The large H_c is obtained for the annealed np-PtFe sample, which is related to the formation of the nanoporous structure consists of only $L1_0$ -FePt phase. Because the unit cell volume of $L1_0$ -FePt is smaller than that of the fcc-FePt, the ligaments of the np-PtFe alloy increases after annealing (Fig. 4b).

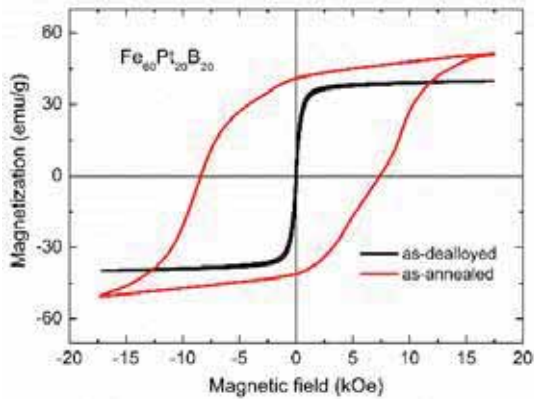


Fig. 3. Hysteresis loops of the np-PtFe alloy before and after annealing.

In this work, we have fabricated the ferromagnetic np-PtFe alloy composed of a single fcc-FePt phase by dealloying a dual-phase melt-spun $Fe_{60}Pt_{20}B_{20}$ ribbon. The np-PtFe alloy possesses a bicontinuous ligament/channel structure with average ligament and pore sizes of about 27 and 12 nm, respectively. After proper annealing, the np-PtFe with a single $L1_0$ -FePt phase is obtained, which shows a large H_c of 8.42 kOe.

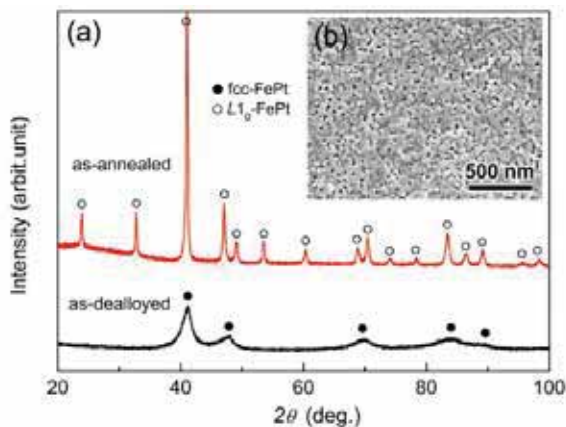


Fig. 3. XRD patterns of the np-PtFe alloy before and after annealing.

Acknowledgements

During a month and a half of collaboration with Prof. Umetsu, we have obtained some valuable experimental results of the ferromagnetic np-PtFe and soft magnetic nanocrystalline alloys by using the advanced apparatus in IMR. I have also discussed the formation mechanism and structure of the np-PtFe alloys with Prof. K. Yubuta, Prof. P. Sharma, and Dr. Y. Zhang. In addition, I have discussed the academic exchange between IMR and School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology with Prof. H. Kato.

I would like to express my gratitude to Prof. Furuhashi and Prof. Umetsu for the invitation to CRDAM, IMR of Tohoku University. I also extend many thanks to Dr. Y. Zhang and Ms. E. Takahashi for many helps.

References

- [1] M. Hakamada, M. Takahashi, T. Furukawa, M. Mabuchi, Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 153105.
- [2] S. Ou, D. Ma, Y. Li, K. Yubuta, Z. Tan, Y. Wang, W. Zhang, J. Alloy. Compd. **706** (2017) 215.
- [3] W. Zhang, D. V. Louzguine, A. Inoue. Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 4998.

4.3.2 Vladimir Khovaylo 客員教授 成果報告書



Order-disorder transitions in Mn_2CoX and Mn_2FeX ($X = Al, Ga, Sn$) inverse Heusler alloys

National University of Science and Technology "MISIS" Russia

This report summarizes my research activities at Cooperative Research and Development Center for Advanced Materials (CRDAM), IMR, Tohoku University, which were performed in collaboration with Associate Professor Rie. Umetsu during my stay at CRDAM as a visiting professor from December 19, 2017 to February 18, 2018. Tohoku University is in fact alma mater for me for I had defended PhD thesis at Graduate School of Engineering in 2002. Later on, in 2010 I had stayed five months at Department of Materials Science, Tohoku University as a fellow of Japanese Society for Promotion of Science.

During staying at CRDAM, my research was focused on order – disorder phenomena in inverse Heusler alloys, particularly in Mn_2CoX and Mn_2FeX ($X = Al, Ga, Sn$).

1. Significance of the inverse Heusler alloys

Band structure calculations [1,2] have identified a large number of alloys with the inverse Heusler structure which can be spin gapless semiconductors, i.e., magnetic semiconductors with a high Curie temperature and 100% polarization of the charge carriers. Experimentally, a spin gapless semiconductor manifests itself in a high electrical resistivity and a small anomalous Hall effect despite of a large magnetic moment [3]. Recent experimental confirmation of these properties in Mn_2CoAl [3] and $CoFeMnSi$ [4] has generated enormous interest to the inverse Heusler alloys. Since the crystal structure of Heusler alloys is prompt to disordering, it is evident that the properties of Heusler-based spin gapless semiconductors should depend on the degree of structural ordering which is turn strongly depends on thermal treatment conditions. Evidently, in order to obtain highly ordered samples, the annealing temperature should be below so-called order–disorder phase transition temperature. It should be noticed in this context that, to the best of my knowledge, no experimental work has been devoted so far to determine this transition temperature in inverse Heusler alloys. This motivated us to study order – disorder transition in polycrystalline samples of the inverse Heusler alloys by differential scanning calorimetry (DSC).

2. Order–disorder in Mn_2CoX

DSC curves measured upon cooling and heating in as-prepared as well as in annealed polycrystalline samples of Mn_2CoGa and Mn_2CoSn are shown in Figs. 1 and 2, respectively. Speaking about the

Mn_2CoAl , no clear DSC anomaly which would be attributed to an order – disorder transition was detected for this system.

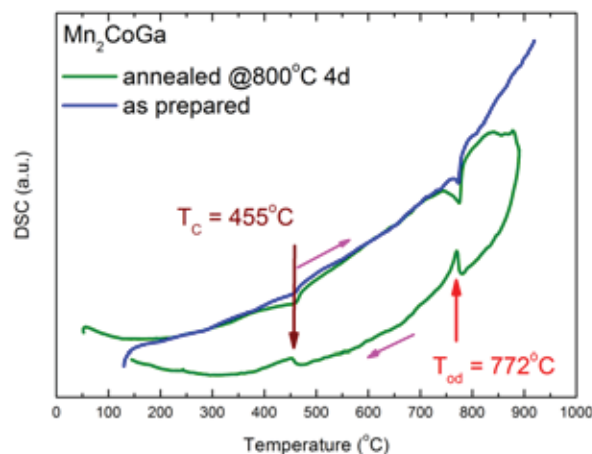


Fig. 1. DSC curves measured for as prepared and for annealed polycrystalline samples of Mn_2CoGa .

Well-defined peaks are clearly seen on DSC heating and cooling scans at $T_{od} = 772$ °C. Absence of a temperature hysteresis between heating and cooling peaks implies that the order – disorder transition in Mn_2CoGa is a phase transition of a second order. Presence of a DSC peak at $T_{od} = 772$ °C in the as prepared sample indicates that a superstructural ordering is developed in non-treated samples. Besides the peaks corresponding to the order – disorder transition, additional DSC peak is observed at a lower temperature $T_C = 455$ °C (Fig. 1). According to the literature [5], this peak corresponds to the Curie temperature of Mn_2CoGa .

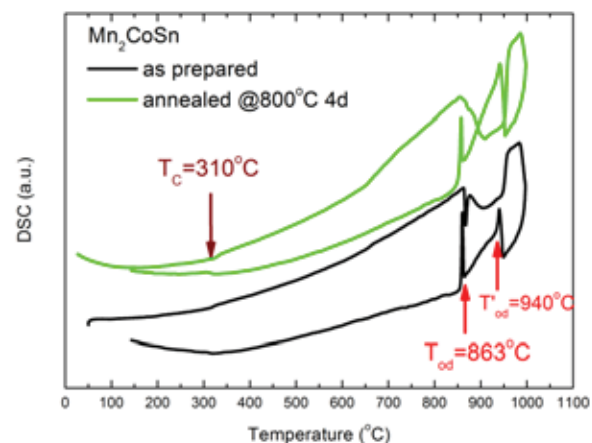


Fig. 2. DSC curves measured for as prepared and for annealed polycrystalline samples of Mn_2CoSn .

As compared to Mn_2CoGa , DSC measurements of Mn_2CoSn revealed much more complex sequence of phase transitions in this material. Judging by results of the DSC measurements (Fig. 2) both annealed and as prepared Mn_2CoSn samples exhibit two phase transitions at high temperatures. The first transition occurs at $T_{od} = 863$ °C while the second transition takes place at $T_{od} = 940$ °C. It can be suggested that the DSC peak at $T_{od} = 863$ °C corresponds to a transition from ordered Heusler to a partially disordered B2' structure while the DSC peak at $T_{od} = 940$ °C is related to a transition from the partially ordered B2' to the completely disordered A2 structure. As in the case of Mn_2CoGa , a DSC anomaly seen at $T_C = 310$ °C (Fig. 2) corresponds to the Curie temperature of Mn_2CoSn .

3. Order–disorder in Mn_2FeX

The Mn_2FeX (X = Al, Ga, Sn) alloys turned out to crystallize in structures which considerably differ from the expected for nominally Heusler composition, Mn_2FeX . Specifically, Mn_2FeAl and Mn_2FeGa were found to crystallize in a primitive cubic structure (β -Mn crystal type, space group $P4_332$) while Mn_2FeSn adopted hexagonal crystal structure (Ni_3Sn crystal type) with lattice parameters $a = 0.5577$ nm, $c = 0.4458$ nm. X-ray diffraction patterns taken from these compounds at room temperature are shown in Fig. 3.

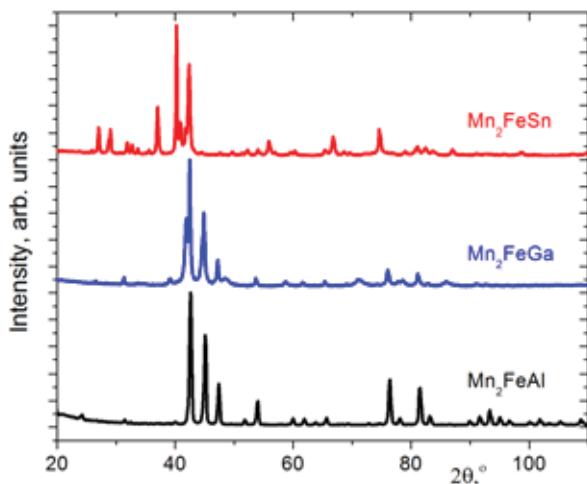


Fig. 3. X-ray diffraction patterns taken from Mn_2FeX at room temperature.

Acknowledgements

I would like to express my sincere gratitude to Prof. Rie. Umetsu for inviting me to CRDAM, Institute for Materials Research, for her hospitality and excellent organization of the research during my two months stay at CRDAM and to Ms. Takahashi for her invaluable support with the administrative paper work.

References

- [1] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Sasioğlu, I. Galanakis, *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 022402.
- [2] G.Z. Xu, E.K. Liu, Y. Du, *et al.* *EPL* **102** (2013) 17007.
- [3] S. Ouardi, G.H. Fecher, C. Felser, J. Kubler, *Phys. Rev. Lett.*, **110** (2013) 100401.
- [4] L. Bainsla, A.I. Mallick, M. Manivel Raja, *et al.* *Phys. Rev. B* **91** (2015) 104408.
- [5] R.Y. Umetsu and T. Kanomata, *Physics Procedia* **75** (2015) 890.



チタン合金における ω 変態

大阪大学 産業科学研究所

平成 29 年 10 月から平成 30 年 3 月までの 6 ヶ月間、新素材共同研究開発センターの客員准教授を務めさせて頂きました。このような機会を設けてくださいました新素材共同研究開発センター長の古原忠教授、加藤 秀実教授、市坪哲教授には厚くお礼申し上げます。

チタン(Ti)合金は、軽量性、耐食性、高強度、低弾性率および生体適合性等の優れた特性を有することから、非常に重要な構造用かつ生体用金属材料であることが知られています。

Ti 合金を骨折用プレート等の生体用インプラント(埋入用)材料に用いる場合、その弾性特性の制御が極めて重要であることが知られています。現在、生体用インプラント材料として用いられている最密六方 (hcp) 構造の工業用純チタン (α 相) および Ti-6Al-4V 合金 ($\alpha+\beta$ 相) は生体骨 (10 ~ 30 GPa) に比べて高いヤング率を有するため、埋入時に生体骨への荷重伝達が低減されてしまう応力遮蔽によって骨吸収および骨質の劣化を引き起こすことが問題となっています。このため、 α 相と比較してヤング率を低減することが可能な β 型チタン合金に対する研究が活発におこなわれています。このような背景のもと、これまでに Ti-Nb-Ta-Zr 合金、Ti-Nb-Sn 合金等の低ヤング率型の生体用 β 型チタン合金が開発されてきました。

β 型チタン合金の低ヤング率化のためには β 相単相状態を準安定状態で維持したまま、 β 安定化元素量を低減するという β 相の不安定化が重要であることがこれまでに明らかになっています。しかし、 β 相の不安定化により低ヤング率化を実現した Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (mass%) 合金においては、図 1 に示すように室温での時効によって弾性率(せん断弾性率 c')が増加します。このような室温での時効に伴う弾性率増加は、時効に伴う Diffuse ω 構造の形成によって引き起こされます。しかし、室温での時効に伴う Diffuse ω 構造の形成は、これまでに構築されている ω 変態理論である非熱的および熱的 ω 変態理論では説明することができません。

β 型チタン合金における ω 変態においては、図 2 に示すように 2 枚の β 相の(111)面がつぶれることによって ω 相が形成されます。 ω 相のサイズが小さく、 β 相の(111)面のつぶれが不完全な場合、

透過型電子顕微鏡観察における電子線回折図形において、明瞭な ω 相からの回折スポットが検出されず、ストリークスのみが検出されます。このようなストリークスとして検出される ω 相は、Diffuse ω 構造と呼ばれています。

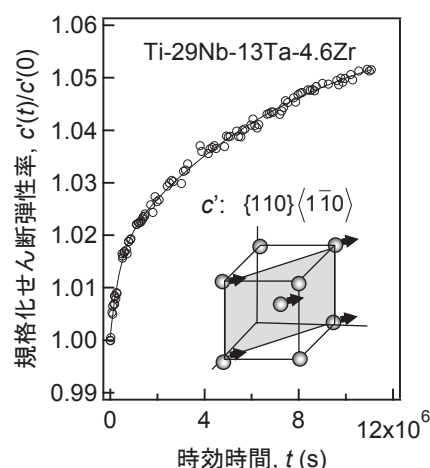


図 1: Ti-Nb-Ta-Zr 合金単結晶の室温時効に伴うせん断弾性率 c' の変化。

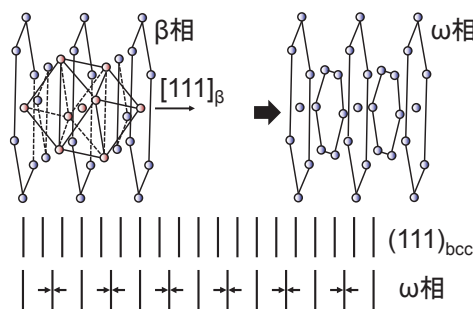


図 2: β 相と ω 相の結晶構造とそれらの格子対応。

非熱的 ω 変態は、高温の β 相単相領域からの急冷もしくは室温以下の低温域での冷却によって生じ、無拡散で観測不可能なほど瞬時に ω 相が形成されることが知られています。そのため、この非熱的 ω 変態を用いて、室温での時効時間の増加に伴って形成量が増加する Diffuse ω 構造の形成を説明することができません。

一方、熱的 ω 変態は、約 350°C 以上の温度域にて生じることが知られています。熱的 ω 変態にお

いては、溶質原子の拡散によって、 β 安定化元素の濃度分配が生じ、濃度分配によって形成された β 安定化元素濃度の低い領域にて無拡散で瞬時に ω 相が形成されます。そのため、室温時効下で、熱的 ω 変態機構によって ω 相が形成されるためには、室温時効下にて溶質原子の拡散が起こる必要があります。

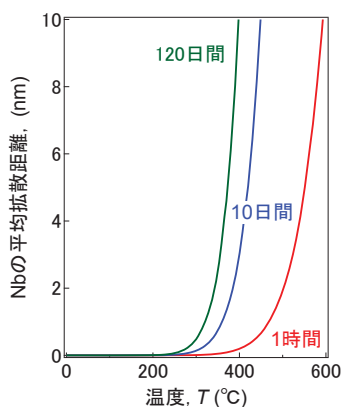


図 3: Ti-19.6Nb (at.%) 合金における Nb の平均拡散距離。

図 3 に Ti-19.6Nb (at.%) 合金における Nb の平均拡散距離の温度依存性を示します。200°C 以下において、Nb の平均拡散距離は、120 日間の時効においても極めて小さな値であり、室温時効下において溶質元素の拡散は生じないと考えられます。そのため、熱的 ω 変態理論を用いても、室温時効下にて生じる Diffuse ω 構造形成を説明することができません。

このように、室温時効下において生じる Diffuse ω 相形成は、従来の非熱的および熱的 ω 変態理論を用いて説明することが不可能であり、その形成メカニズムは未だ明らかになっていません。このような今だ未解明な室温時効に伴う Diffuse ω 構造の形成に対して、Ti-Nb 合金と比較して α'' マルテンサイト変態が生じにくく、 ω 変態の影響をより詳細に解析することが可能な Ti-V 合金を対象として研究をおこないました。具体的には、V 濃度の異なる Ti-V 合金をアーク溶解法によって作製し、作製した Ti-V 合金から光学式浮遊帯域熔融法によって単結晶を育成しました。育成した単結晶に対して、室温時効に伴う弾性率および内部摩擦の変化を測定しました。その結果、Ti-Nb 系合金と同様に Ti-V 合金においても室温時効に伴って Diffuse ω 構造が形成され弾性率が増加することが明らかとなりました。さらに、マイクロメカニクス理論 (Effective-mean-field theory) に基づいたモデル計算手法を用いて、Diffuse ω 構造形成に伴う弾性率変化の解析を行いました。図 4 に

Ti-28V(at.%) 合金に対して計算をおこなったせん断弾性率 c' の ω 相の体積分率依存性を示します。マイクロメカニクスによるモデル形成により、図 4 に示すようにせん断弾性率 c' は ω 相の体積分率の増加に伴って増加するが、体積弾性率 B は ω 相の体積分率の増加によってもほとんど変化しないことが明らかとなりました。また、X 線回折法を用いた ω 相形成量の解析および低温での弾性率および内部摩擦の測定を行いました。その結果、室温での Diffuse ω 構造形成のメカニズムに対する非常に有効な知見を得ることができました。

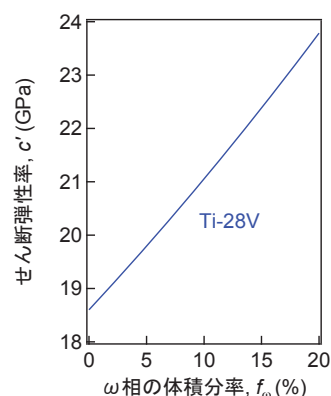


図 4: Ti-28V (at.%) 合金のせん断弾性率 c' の ω 相の体積分率依存性。

得られた成果および Diffuse ω 構造形成のメカニズムに対する理解の詳細に関しては、現在、論文発表の準備を進めているところです。研究にご協力頂きました市坪哲教授、岡本範彦准教授、Martin Luckbauer 博士に厚く御礼申し上げます。

5. ニュースレター

Advanced Materials『夢』を形に……
未来への架け橋
Realizing New Technology for the Future

東北大学 金属材料研究所

附属新素材共同研究開発センター

News Letter

Vol.9
2017.7

CONTENTS

- センター長からの言葉 1
- 就任挨拶：准教授 千星聡 2
- 平成 29 年度共同利用研究採択件数 2
- 平成 29 年度客員一覧 2
- 平成 28 年度センター所属職員の受賞一覧 2
- 第 11 回共同利用研究課題最優秀賞 3
- 受賞者からの寄稿 3
- 平成 28 年度客員教員(国外)成果報告書：Valery I. TCHANI 4
- 平成 29 年度共同利用ステーション別共同利用研究に供する装置のご紹介 6
- 平成 30 年度共同利用研究公募のご案内 7

東北大学 金属材料研究所 附属新素材共同研究開発センター
Cooperative Research and Development Center for Advanced Materials, IMR, Tohoku University

センター長からの言葉



新素材共同研究開発センター
センター長 古原 忠

新素材共同研究開発センターは、昭和62年に本所が全国共同利用型研究所に改組時に新素材開発施設として出発し、種々の材料作製から評価、分析に至る多様な装置を共同利用として全国の材料研究者に開放し、材料コミュニティの発展に重要な役割を果たしてきました。その後、平成17年には金属ガラス総合研究センターへと改称し金属ガラスやナノ結晶材料の開発での成果を挙げてきました。平成25年により広い新素材開発と全国共同利用研究への貢献を目指して現在のセンター名に変更し、平成28年に組織簡素化、ミッション明瞭化と共同利用の支援機能強化を目指した組織再編を行い、現在に至っております。

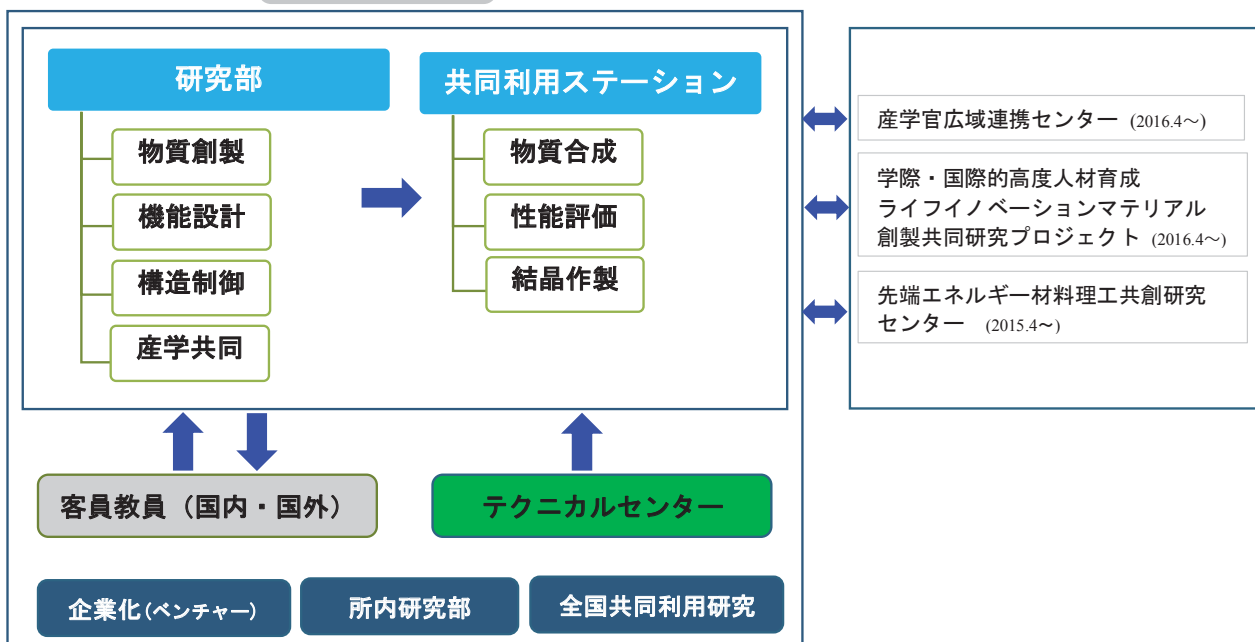
現在のセンターの体制（下図参照）は、専任教員が自らの研究を推進する3つの研究部（物質創製、機能設計、構造・プロセス制御）、研究所が進める産学官連携プロジェクトを担う産学官広域連携センターの仙台オフィスを兼ねる産学共同研究部、共同利用研究を支援する3つの共同利用ステーション（物質合成、性能評価、結晶作成）で構成されます。研究部は、定員が、教授1、准教授3、助教3の最大7名で、生体・環境材料、磁性形状記憶・スピントロニクス材料、機能性無機結晶・熱電材料、金属ガラス・ナノ結晶材料など多彩な新素材の研究開発に携わっています。共同利用ステーションでは、研究部の専任教員が管理を担うとともに、所内研究部門等の教員の兼務による装置共用と所内テクニカルセンターの技術職員の業務支援の下、共同利用研究を支援しています。

現在の共同利用研究のトレンドは、センター教員の専門性の推移によって幅広く変化しております。従来100件前後あった共同利用研究件数は、対応教員の不足によって平成28年度の申請では80件を切るまで大幅に減少しましたが、平成27年度末から平成29年度当初にかけて、教授1名、准教授2名を新規採用したことで人員体制が実質的に強化され、センターがカバーする研究分野の幅も広がりました。その結果、平成29年度の共同利用申請件数は90件以上へと増加するなど、活動が活発になりつつあります。今後は、必要な組織運営の見直しと共同利用研究の基盤設備を継続して行い、全国共同利用研究を推進・強化し研究者コミュニティに貢献いたします。また、所内外と連携し有用かつ質の高い研究成果を生み出し、社会の持続的発展に寄与する新物質・材料の創製および実用化を目指していきます。

皆様には、今後ともご理解ご支援のほどよろしくお願い申し上げます。

組織図

センター長



就任挨拶

物質創製研究部
(兼)産学共同研究部
(兼)物質合成ステーション
准教授 千星 聡



平成 29 年 4 月 1 日付で、産学官広域連携センターの特任准教授から新素材共同研究開発センター物質創製研究部門、ならびに産学共同研究部の准教授に着任いたしました。私は本所加工プロセス工学研究部門（旧・花田研）出身で、専門は金属材料学です。博士課程修了後は、大阪府立大学工学研究科・助教、本所・講師、特任准教授を歴任する中で、主に拡散現象や相平衡論を駆使した組織制御による材料およびプロセスの創製、電子顕微鏡観察法による組織・構造解析に関する研究に従事してまいりました。いずれの研究テーマにおいても材料創製、組織解析、特性評価を一貫して進める中で、学理の探究だけでなく実践的な知見の獲得を目指して研究を推し進めてきたつもりです。物質創製研究では、これまでの経験を活かして、種々の社会基盤材料に関連した研究課題に対して新規性、独創性、波及性に溢れた成果を創出できるように鋭意務めていく所存です。一方、当センターでは共同利用・共同研究で得た研究成果を、産業界に広く発信するという役割も仰せつかっております。産学官広域連携センターで培った産学連携に関する経験とこれまでに培ってきたネットワークを駆使することにより、新素材共同研究開発センターでの成果を産業界に橋渡しして、社会貢献の一翼を担えるように務めていく所存です。今後とも皆様方のご指導、ご鞭撻、ご協力を賜りますよう何卒宜しくお願いします。

平成 29 年度 共同利用研究 採択件数 合計 91 件

学外 51 件		学内 40 件	
装置を利用して行う共同利用研究	当センター研究部との共同利用研究	所外	所内
46 件	5 件	17 件	23 件

平成 29 年度 客員教員一覧

氏名	所属先名	期間
ZHANG, Wei	大連理工大学（中国）	H29.7.21～H29.9.5
KHOVAYLO, Vladimir	国立研究工科大学 MISiS（ロシア）	H29.12.19～H30.2.19
KIM, Kyoung Seop	浦項工科大学校（韓国）	H30.1.5～H30.2.4
多根 正和	大阪大学 産業科学研究所	H29.10.1～H30.3.31

平成 28 年度 センター所属職員の受賞一覧

平成 28 年 7 月 12 日 Vanadium Award, Institute of Materials, Minerals and Mining

受賞者名 N. Kamikawa, K. Sato, G. Miyamoto, M. Murayama, N. Sekido, K. Tsuzaki, T. Furuvara
 受賞論文 "Stress-strain behavior of ferrite and bainite with nano-precipitation in low carbon steels",
 Acta Materialia, 2015, Vol. 83, pp. 383-396.

平成 29 年 3 月 15 日 日本鉄鋼協会澤村論文賞

受賞者名 N. Kamikawa, M. Hirohashi, Y. Sato, E. Chandiran, G. Miyamoto, T. Furuvara
 受賞論文 "Tensile Behavior of Ferrite-martensite Dual Phase Steels with Nano-precipitation
 of Vanadium Carbides", ISIJ International, 2015, Vol. 55, No. 8, pp. 1781-1790.

東北大学金属材料研究所附属新素材共同研究開発センター 第11回 共同利用研究課題最優秀賞

平成19年度より、共同利用研究の促進のため前年度の採択課題のうち審査委員による高得点採択課題及び顕著な成果を上げた採択課題を候補とし、その中から東北大学金属材料研究所附属新素材共同研究開発センター共同利用研究課題最優秀賞として表彰する制度を設けております。

平成28年度 新素材共同研究開発センター共同利用研究報告書 審査について

<表彰候補課題>

表彰候補課題は、前年度採択課題41件のうち高得点で採択された13件でした。

<審査>

審査は、当センター共同利用委員会委員および運営委員会委員が行いました。

<審査結果>

審査は、報告書、前年度の旅費執行率及び顕著な研究成果を示すもの（マスコミ等を通じた発表）をもとに行われ、下記の1件が選定されました。

課題番号16G0037

ホイスラー合金におけるハーフメタル物質の合成と物性に関する研究

鹿児島大学大学院理工学研究科：廣井 政彦, 大岡 隆太郎, 重田 出

東北大学金属材料研究所：梅津 理恵, 野村 明子, 湯蓋 邦夫

<表彰式>



後列左から：高橋嘉典事務部長、湯蓋邦夫准教授(対応教員)、
今野登彦副所長、佐々木孝彦副所長
前列左から：梅津理恵准教授(所内分担者)、廣井政彦教授(鹿児島大学)、
高梨弘毅所長、古原忠センター長、

平成29年5月22日

受賞者からの寄稿

鹿児島大学大学院理工学研究科 廣井政彦、大岡隆太郎、重田出

私たちはホイスラー合金のハーフメタル性に着目し、アンドレーエフ反射法によるスピントランスミッタ率測定をはじめとした様々な物性測定を通して、ハーフメタル特性を有するホイスラー合金の基礎物性や新規物質探索の研究に取り組んでいます。附属新素材共同研究開発センターの共同利用研究ではホイスラー合金を合成していますが、本センターの実験設備の利用はもちろんのこと、スタッフや技術職員のみなさんの試料合成に関する豊富な知識や技術の支援によって私たちの研究が進展しています。昨年度の共同利用研究課題では、バンド計算からハーフメタルであると予想されているCo基ホイスラー合金の合成と、高圧力環境下における磁化測定に取り組みました。磁気特性の圧力依存性から、① ハーフメタルの状態密度に特有の電子状態であること、② 遍歴電子磁性体のスピントランスミッタ率理論を適用することによって、スピントランスミッタ率の振幅を特徴づける磁気グリュナイゼン変数の値がゼロになることなどを明らかにしました。これらは、今後のハーフメタル材料開発への指針を与える重要な研究成果であると考えています。今回、共同利用研究課題最優秀賞を受賞することができたことを大変光栄に思います。この受賞を機に一層の努力を行い、より高いレベルでの研究成果を出せるように頑張りたいと考えています。これからも、共同利用研究における附属新素材共同研究開発センターのご支援を宜しくお願い申し上げます。



廣井 政彦先生



重田 出先生



大岡 隆太郎さん

平成 28 年度客員教員 (国外) 成果報告

Development of Oxide and Halide Based Scintillating CrystalsValery I. TCHANI
Svetcha, Canada

This report summarizes my research during three-month visit to IMR, Tohoku University from September 1 to November 30, 2016. My past experiences of collaboration with IMR included Postdoctoral Fellowship, employment as a staff member and as a visiting researcher/professor.

The purpose of the visit was to participate in research projects associated with development of novel scintillating materials and crystal growth of oxide, halide, and other crystals with wide spectrum of possible applications.

1. Growth of Lu_2O_3 Crystals.

The growth of single rare-earth oxide crystals including Lu_2O_3 is complicated task in spite of their chemical simplicity. This is associated with their exceptionally high melting point of about 2500°C . Nevertheless, growth of these crystals by Czochralski (CZ), heat exchanger method, Bridgman method, laser heated pedestal growth (LHPG), Verneuil process, floating zone, and flux method were attempted. Additionally, growth of such crystals by micro-pulling-down method (μ -PD) in atmosphere of $\text{Ar}+\text{H}_2$ was established in Tohoku University.

Main disadvantage of the μ -PD growth of Lu_2O_3 and other rare-earth oxides is associated with difficulty of the process control. Application of automatic diameter control based on weight measurement like in CZ is not easy because solidification rate (g/min) in the μ -PD is low. As a result, visual monitoring of the meniscus shape and its dimensions is mostly practiced in the μ -PD growths.

The μ -PD growth of the Lu_2O_3 crystals established in the past was performed using the apparatus where the $\text{Ar}+\text{H}_2$ atmosphere of the hot zone was isolated from exterior environment with vertical quartz tube. The tube was positioned inside the induction coil used for the crucible heating (Fig.1 and Fig.2, tops). This tube sited just a few mm away from the extremely hot ceramic forming the hot zone. As a result, degradation of the tube transparency was progressed very fast. At the beginning of the growths, the transparency was sufficiently high. Therefore, the seeding was mostly successful. However, thereafter the visibility was lost due to partial re-crystallization of the fused quartz and deposition of evaporated materials in the interior parts of the tube.

Oppositely, in the case of the μ -PD system with chamber design the window is positioned at room temperature. Therefore, its transparency does not change (Fig.1 and Fig.2, bottoms).

In this work, the growths were performed using μ -PD system with chamber design and Re crucible that was about 30 mm in outer diameter. The

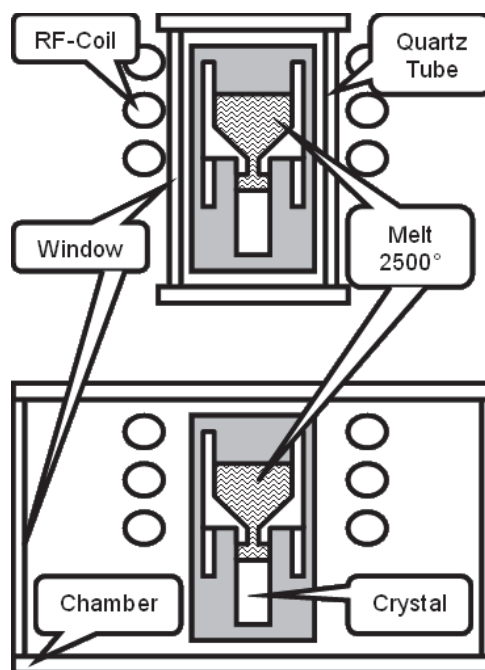


Fig.1. Schematic diagram of the μ -PD growth with quartz tube (top) and chamber (bottom) designs.

the die (5 mm in diameter) are illustrated in Fig.3. The seed was made from W/Re wire, and it was attached to the alumina seed holder (Fig.4). Examination of Y_2O_3 ceramic as a seed material was not successful.

Number of attempt were made to optimize the growth conditions. The best results were obtained when the thermal insulation of the hot zone was constructed according to Fig.5

Two types of after-heaters were tested. The original one (Fig.6) was excessively massive. As a result, the temperature gradient established below the crucible was not sufficient to support solidification of the melt under the die. Therefore, the after-heater that was about twice shorter and had vertical cross-cut was used in the optimized growths. Finally, the crystal with dimensions illustrated in Fig.7 was produced.

The results of X-ray powder diffraction analysis demonstrated that the produced material was single phase Lu_2O_3 . This project is in progress.

2. Topics of Other Activities (Assistance to IMR Staff, Students, etc.)

1. Effects of Na co-doping on optical and scintillation properties of $\text{Eu}:\text{LiCaAlF}_6$ neutron scintillator crystals
2. Growth and scintillation properties of 2inch diameter $\text{SrI}_2(\text{Eu})$ single crystal.



Fig.2. View of the actual μ -PD systems with quartz tube (top) and chamber (bottom) designs.



Fig.3. Bottom part of the Re crucible.

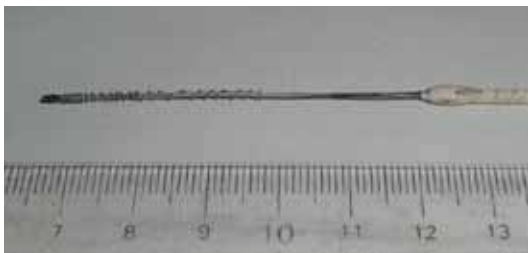


Fig.4. W/Re wire seed.

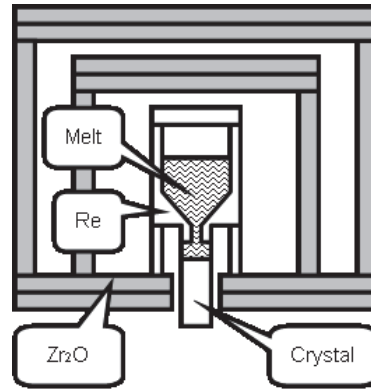


Fig.5. Schematic diagram of the hot zone with Zr_2O ceramic thermal isolation.



Fig.6. View of original Re after-heater.



Fig.7. As grown Lu_2O_3 crystal. Scale is in mm.

3. Co-Authored Manuscript Accepted for Publication (in Press)

1. M. Yoshino, K. Kamada, Y. Shoji, A. Yamaji, S. Kurosawa, Y. Yokota, Y. Ohashi, A. Yoshikawa, V.I. Chani, Effect of Mg co-doping on scintillation properties of Ce:Gd₃(Ga,Al)₅O₁₂ single crystals with various Ga/Al ratios, *J. Cryst. Growth*.

2. Y. Yokota, T. Kudo, V. Chani, Y. Ohashi, S. Kurosawa, K. Kamada, Z. Zeng, Y. Kawazoe, A. Yoshikawa, Improvement of dopant distribution in radial direction of single crystals grown by micro-pulling-down method, *J. Cryst. Growth*.

3. T. Nihei, Y. Yokota, M. Arakawa, Y. Ohashi, S. Kurosawa, K. Kamada, V. Chani, A. Yoshikawa, Growth of platinum fibers using the micro-pulling-down method, *J. Cryst. Growth*.

4. Acknowledgments

I would like to thank all the members of Yoshikawa Laboratory and other departments of IMR for their kind assistance and support.
December 2016

Keywords: micro-pulling-down method, crystal growth, scintillator.

E-mail: vchani@gmail.com

平成 29 年度 共同利用ステーション別 共同利用研究に供する装置のご紹介

1. 物質合成ステーション

金属系薄膜、リボン、粉末作製装置からセラミックス合成装置まで、多種多様な物質合成・作製装置を所有・管理している。

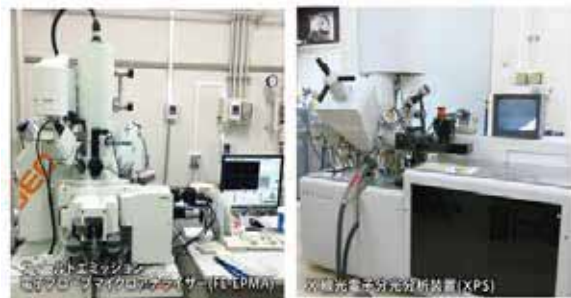
- 極微細加工用電子描画・エッチング装置
- 多元系反応スパッタ装置
- 高速反射電子解折装置
- 複合イオンビーム成膜装置
- 多段制御化学気相析出装置
- 超高温浮遊溶融型
複合セラミックス作製装置
- 電極作製装置
- 熱間加工再現試験機
- 放電プラズマ焼結装置
- 電子ビーム溶解装置
- 高圧ガス噴霧装置
- 傾角鋳造装置
- 単ロール液体急冷装置



2. 性能評価ステーション

構造解析用の各種X線回折装置や試料の定性・定量分析を行う装置群に加え、熱分析装置や磁気特性評価装置等も取り揃えている。

- 磁気特性評価システム
- 高温硬度計
- 回転対陰極強力X線発生装置
- 微小部 X 線回折装置
- 試料水平式エックス線回折装置
- X線光電子分光分析装置(XPS)
- 電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)
- フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザー(FE-EPMA)
- 走査電子顕微鏡(W-SEM)
- 超伝導量子干渉計(SQUID)
- インストロン引張試験装置
- 示差走査熱量測定装置 (DSC)
- 多目的 X 線構造解析装置
- 微小単結晶構造解析装置
- 高輝度エックス線微小部構造解析装置
- 温度可変磁化測定装置(VSM)




3. 結晶作製ステーション

単結晶育成用の母合金作製装置および金属合金・化合物や酸化物などの各種単結晶育成装置群を所有・管理している。

- 液相凝固制御装置
- 水平磁場印加型単結晶引上装置
- ブリッジマン方式単結晶作製装置
- 光学式浮遊帯域溶融炉
- 電子ビーム式浮遊帯域溶融装置
- 高周波加熱単結晶作製装置
- 真空高温炉
- 高周波溶解炉
- 汎用アーク溶解炉
- 横型帯域溶融アーク炉
- 高温反応焼結炉
- フラックス法単結晶育成炉
- μ PD 結晶作製装置





▶ **平成 30 年度 共同利用研究 公募のご案内**

- ▶ 公募：平成 29 年 11 月中旬~12 月上旬
- ▶ 共同利用期間：平成 30 年 4 月 1 日~平成 31 年 2 月末日
- ▶ お問い合わせ先：新素材共同研究開発センター事務室
TEL.022-215-2371 ✉ crdam@imr.tohoku.ac.jp
または総務課研究協力係
TEL.022-215-2183 ✉ imrkyodo@imr.tohoku.ac.jp
- ▶ 詳細は次号に掲載予定です。

新素材共同研究開発センターニュース Vol.9

2017 年 7 月 31 日

東北大学 金属材料研究所

附属新素材共同研究開発センター

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

TEL : 022-215-2371 / FAX : 022-215-2137

E-MAIL : crdam@imr.tohoku.ac.jp

URL : <http://www.crdam.imr.tohoku.ac.jp>

Advanced Materials『夢』を形に……
未来への架け橋
Realizing New Technology for the Future

東北大学 金属材料研究所

附属新素材共同研究開発センター

News Letter

Vol.10
2017.11

CONTENTS

- 片平まつり 2017 きんけん一般公開
- 青森県立八戸北高等学校 2年生,
三本木高等学校 1・2年生 センター見学
- 平成 29 年度客員教員 張偉先生の紹介および講演会開催

別冊 **保存版**

平成 30 年度共同利用研究に供する装置のご紹介

平成 30 年度共同利用研究課題 **現在募集中!!**

東北大学 金属材料研究所 附属新素材共同研究開発センター
Cooperative Research and Development Center for Advanced Materials, IMR, Tohoku University

■ 東北大学片平まつり 2017 きんけん一般公開

2017年10月7日、8日の二日間にわたって東北大学片平まつり2017 きんけん一般公開「きんけん宝島～みんなで探検キッズラボ～」が開催されました。

片平まつりは、1998年からほぼ隔年で開催し、今回で10回目となります。10の研究所等が参加した今回は、二日間で延べ9,272人が来場しました。

金研では、各研究室、センターが企画した30以上のイベントブースが用意され、それぞれで紹介されるイベントを、子供たちが目を輝かせて探検

している様子が印象的でした。初日が雨となったため、前回より来場者数が若干少なく二日間で3,362人ということでしたが、各ブースへ並ぶ時間は短縮され、より多くのブースで様々な体験をできたかと思います。

当センターでは、「動かな？磁力の不思議！」と題し、3種類の金属(鉄、ニッケル、銅)を芯としたコイルを使っておもちゃの新幹線を動かすクイズや、銅の塊の重さを体感し予想するクイズを行い、大勢の子どもたちが楽しそうに参加していました。また、展示パネルを熱心に読み、研究成果について質問を下さる方もおられ、大盛況となりました。(当センターのブースへの来場者数は二日間で延べ1,052名でした。)



⇨コイルクイズ



重さ当てクイズ⇨

■ 青森県立八戸北高等学校と三本木高等学校が当センターを見学しました

青森県立八戸北高校の2年生と青森県立三本木高校の1・2年生が金属材料研究所を訪問しました。どちらも、青森県教育委員会「平成29年度あおりグローバルスチューデント育成事業」の一環によるものです。この事業では、生徒が大学や団体を訪問し、研究者と対話しながら研究活動の現場に触れることにより、将来の進路を考えるきっかけを持つことを目的としており、特に八戸北高校は昨年引き続き2度目の来所となりました。八戸北高校は7月21日(金)、来所した34名の生徒を4つのグループに分け、そのうちの3グループ、計26名が当センターを訪問しました。

センター長室で梅津准教授による当センターの紹介があり、その後、当センターの装置群として、アーク溶解炉、メルトスパン装置、熱分析装置、表面分析室のEPMA(電子線マイクロアナライザ)やXPS(X線光電子分光分析装置)、X線室の装置等を順次見て回りました。三本木高校は8月7日(月)に29名のうちの22名が同様なルートで見学をしました。見学をした生徒たちからは、「見学をさせてもらったとき、とてもわくわくしました。」「東北大学の最新の設備や研究を見たことで、新しい材料を生み出すというこの分野に興味を持ちました。」「原子や化合物のことを研究している東北大学金属材料研究所は、今ある原子などを合成して、新たな物質を作り出していて、誰かの役に立つ研究をしているのは、とても素晴らしいと思いました。」などの感想が寄せられました。



2017年7月21日、八戸北高校の生徒にセンターの紹介や研究内容の説明をしているところ

平成 29 年度客員教員(国外) 張 偉 先生

中国 大連理工大学 教授

2017年7月21日から9月5日まで、梅津先生のご招待で新素材共同研究開発センターの客員教授として仙台に滞在し、共同研究を行いました。在任中はセンター長古原先生を始め、多くの諸先生方および職員方にお世話になりました。この場をお借りしまして感謝申し上げます。

私は2012年に金研特異構造金属・無機融合高機能材料開発共同研究プロジェクトから大連理工大学材料科学工程学院に異動致しましたが、2016年までプロジェクトの客員教授として金研との共同研究を行ってまいりました。今回の滞在中は、主に液体急冷Fe-Pt-B合金リボン材を利用した、脱合金化による強磁性ナノポーラス合金の作製、およびその組織と磁気特性の測定、検討を行いました。アモルファス相とfcc-FePt相のナノ混相Fe-Pt-B合金を脱合金化することにより、fcc-FePt相のナノポーラス組織が得られました。このナノポーラス合金は軟磁性を示しますが、熱処理によってfcc-FePt相が規則相L1₀-FePt相へと変態し、8.42 kOeの保磁力を示す硬質磁性ナノポーラス合金を作製することができました。今後、そのナノポーラス合金組織と硬質磁性との関係を解明し、論文を纏める予定です。今回も新素材共同研究開発センター梅津先生、湯蓋先生、張岩先生、Sharma先生と磁性材料の開発や構造解析などについて検討し、また金研と大連理工大との今後の学術交流や共同研究などについて加藤先生とも意見交換を致しました。

今後とも金研との共同研究および大連理工大一金研学術交流の推進に微力ながら貢献したいと思っております。今後とも引き続きご指導とご援助を心よりお願い申し上げます。



張 偉先生による講演会開催

とき：2017年8月31日(木)

ところ：金属材料研究所 国際教育研究棟2階

「新型Fe系アモルファスおよびナノポーラス合金の作製と性質」

アモルファス合金は、高強度、大きな弾性限界ひずみ、優れた耐食性や軟磁気特性、精密鑄造成形性、過冷却液体状態のニュートン粘性による超塑性加工特性などのユニークな性質を持っており、新機能材料として期待されている金属材料の一つである。また、非平衡な準安定状態のアモルファス合金を利用して、従来にない組織・構造や特性を持つ新材料を創製することが可能である。

本講演では、我々が最近研究を行っている、超塑性加工が可能なFe系 [1,2]、強磁性高エントロピーバルクアモルファス合金 [3,4]の開発とその特性、およびFe系アモルファス合金粉末の放電プラズマ焼結体の組織と性質について紹介する。また、Fe-Pt系アモルファスおよびその結晶化合物を利用し、脱合金化プロセスによる強磁性ナノポーラス金属 [5]の作製とその構造および特性などについても紹介する。

[1] W. Zhang, et al., *Scripta Mater.*, 69 (2013) 77–80.

[2] H. T. Miao, et al., *J Non-Cryst Solids*, 421 (2015) 24–29.

[3] T. L. Qi, et al., *Intermetallics*, 66 (2015) 8–12.

[4] Y.H. Li, et al., *J. Alloys Compd.*, 693 (2017) 25–31.

[5] S.L. Ou, et al., *J. Alloys Compd.*, 706 (2017) 215–219.



新素材共同研究開発センター 平成 30 年度共同利用研究の課題募集について

申込期限：平成 29 年 12 月 11 日（月）

募集要項：http://www-lab.imr.tohoku.ac.jp/~imrkyodo/boshu/crdam/H30crdam_youkou.pdf

お問合せ：金属材料研究所 総務課研究協力係

Mail: imr-kenkyo@imr.tohoku.ac.jp TEL: 022-215-2183

または新素材共同研究開発センター事務局

Mail: crdam@imr.tohoku.ac.jp TEL: 022-215-2371

新素材共同研究開発センターニュース Vol.10

2017 年 11 月 30 日

東北大学 金属材料研究所

附属新素材共同研究開発センター

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

TEL : 022-215-2371 / FAX : 022-215-2137

E-MAIL : crdam@imr.tohoku.ac.jp

URL : <http://www.crdam.imr.tohoku.ac.jp>

1 物質合成研究ステーション

- 1-1 極微細加工用電子描画・エッチング装置
- 1-2 多元系反応スパッタ装置
- 1-3 高速反射電子回折装置
- 1-4 複合イオンビーム成膜装置
- 1-5 多段制御化学気相析出装置
- 1-6 熱間加工再現試験機
- 1-7 放電プラズマ焼結装置
- 1-8 電子ビーム溶解装置
- 1-9 高圧ガス噴霧装置
- 1-10 高周波溶解式傾角鑄造装置
- 1-11 単ロール液体急冷装置

2 性能評価研究ステーション

- 2-1 磁気特性評価システム
- 2-2 高温硬度計
- 2-3 回転対陰極強力 X 線発生装置
- 2-4 微小部 X 線回折装置
- 2-5 試料水平式エックス線回折装置
- 2-6 X 線光電子分光分析装置 (XPS)
- 2-7 電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM)
- 2-8 フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザー (FE-EPMA)
- 2-9 走査電子顕微鏡 (W-SEM)
- 2-10 超伝導量子干渉計 (SQUID)
- 2-11 インストロン引張試験装置
- 2-12 示差走査熱量測定装置 (DSC)
- 2-13 汎用型熱分析測定システム (DTA, DSC, TMA)
- 2-14 多目的 X 線構造解析装置
- 2-15 微小単結晶構造解析装置
- 2-16 高輝度エックス線微小部構造解析装置
- 2-17 温度可変磁化測定装置 (VSM)
- 2-18 背面反射デジタル CCD ラウエカメラ
- 2-19 熱電特性評価装置

3 結晶作製研究ステーション


- 3-1 液相凝固制御装置
- 3-2 水平磁場印加型単結晶引上装置
- 3-3 ブリッジマン方式単結晶作製装置
- 3-4 光学式浮遊帯域熔融炉
- 3-5 電子ビーム式浮遊帯域熔融装置
- 3-6 高周波加熱単結晶作製装置
- 3-7 真空高温炉
- 3-8 高周波溶解炉
- 3-9 汎用アーク溶解炉
- 3-10 横型帯域熔融アーク炉
- 3-11 高温反応焼結炉
- 3-12 フラックス法単結晶育成炉
- 3-13 μ -PD 結晶作製装置


1. 物質合成研究ステーション


装置責任者：古原 忠

1-1 極微細加工用電子描画・エッチング装置	
副責任者：高梨 弘毅 担当者：関 剛斎 設置場所：2号館 211号室	
<p>磁性体等のサブミクロンスケールの微細加工を行う装置です。50kVの熱電子放出型電子銃を備えており、100nm程度までの微小構造を形成することができます。大面積加工を行う場合、フォトマスクライナーによるフォトリソグラフィをすることも可能ですので、電子線描画装置との組み合わせによって、効率的なデバイス作製が行うことができます。エッチング装置は2次イオン質量分析機を備えているのでミリング深さの検出が可能です。</p>	
1-2 多元系反応スパッタ装置	
副責任者：高梨 弘毅 担当者：杉山 知子 設置場所：2号館 211号室	
<p>イオンビームスパッタ法によって薄膜・多層膜を作製することができます。イオンソースはスパッタ用として3個、アシスト用として1個付いており、ターゲットは6枚まで装着できます。</p>	
1-3 高速反射電子回折装置	
副責任者：高梨 弘毅 担当者：関 剛斎 設置場所：2号館 211号室	
<p>金属系のエピタキシャル薄膜・人工格子の成長と反射高速電子線回折による構造評価を行う装置です。30kVの電子銃と約150mmのスクリーンにより回折像を得て、画像取込・解析システムにより解析処理を行います。</p>	
1-4 複合イオンビーム成膜装置	
副責任者：高梨 弘毅 担当者：杉山 知子 設置場所：2号館 104号室	
<p>スパッタリング法や電子ビーム蒸着法（現在、調整中）によって薄膜・多層膜を作製することができます。また、基板の表面処理や膜の表面改質用として、ECRイオン源が付いています。更にフリーマン型イオン源により薄膜および試料へのイオン注入やダイナミックミキシングが可能であり、その加速電圧は最大50kVまで印加できます。</p>	

1-5 多段制御化学気相析出装置	
副責任者：高梨 弘毅 担当者：杉山 知子 設置場所：2号館 211号室 電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマを用いた化学気相析出法による薄膜の作製装置です。高密度、高イオン化率プラズマを用いることによって、高い成膜速度、優れた段差被覆性、また薄膜の低温合成などの特長を有します。	
1-6 熱間加工再現試験機	
副責任者：千葉 晶彦 担当者：山中 謙太 設置場所：2号館 B06A号室 富士電波工機株式会社製の熱間加工再現試験機（Thermecmaster-Z）。様々な条件における熱処理、高温引張・圧縮変形、粉末焼結及び材料相変態測定等を行うことができる装置です。	
1-7 放電プラズマ焼結装置	
副責任者：加藤 秀実 担当者：原田 晃一 設置場所：2号館 B01号室 導電性のダイスに充填した粉末原料に上下方向より圧力を加えながら直流パルスの大電流を流して固化成形材を作製する装置です。自己発熱、急速昇温焼結法であるため、粒成長を抑制した微細組織の焼結体を得られる特長を持っています。	
1-8 電子ビーム溶解装置	
副責任者：加藤 秀実 担当者：菅原 孝昌 設置場所：2号館 B05号室 高真空（ 10^{-4} Pa 台）下で、主に高融点材料の電子ビーム溶解を水冷銅ハース（最大φ100×t10 mm）上で行う装置です。	


1-9 高圧ガス噴霧装置	
副責任者：加藤 秀実 担当者：和田 武 設置場所：3号館 307号室	
<p>大気または不活性雰囲気中で、高圧ガスにより合金溶湯を粉碎、急冷粉末を作製することができます。噴霧後、粉末試料はサイクロンにより大気隔離可能な試料室に集積しますので、チタン、ジルコニウム系合金のような易酸化性粉末の製造においても安全に取り扱えるよう設計されています。</p>	

1-10 高周波溶解式傾角鑄造装置	
副責任者：加藤 秀実 担当者：吉年 規治 設置場所：2号館 B06B号室	
<p>水冷銅坩堝の上で疑似浮遊溶解させて、鑄型へと注湯を行う鑄造装置です。水冷銅坩堝ですので汚染がほとんど無いのが本鑄造装置の大きな特徴です。Fe-P系の金属ガラスの鑄造にも適しております。</p>	

1-11 単ロール液体急冷装置	
副責任者：加藤 秀実 担当者：吉年 規治 設置場所：2号館 B06A号室	
<p>真空や不活性ガス等の制御された雰囲気において金属および合金の超急冷を行う装置。石英ノズルを用いて溶解を行うため合金の融点は1200℃以下のものに限られます。また、本装置を用いて簡便な銅鑄型鑄造を行う事も可能です。</p>	

2. 性能評価研究ステーション

装置責任者：古原 忠


2-1 磁気特性評価システム	
副責任者：高梨 弘毅 担当者：関 剛斎 設置場所：2号館 107号室	
<p>磁性材料（主に薄膜）の磁気特性を評価する装置です。最大磁場2テスラにおいて磁気抵抗効果、ホール効果、磁化等の測定を行うことができます。装置の構成上、試料形状・サイズに制限がありますが、磁場中で試料を回転することも可能です。</p>	


<p>2-2 高温硬度計</p> <p>副責任者：加藤 秀実 担当者：和田 武 設置場所：3号館 211号室</p> <p>1.3×10⁻³Paの真空度またはアルゴンガス雰囲気下で、室温から常用 1400℃ (max1600℃) までの各温度に保持した材料のビッカース硬さを測定することができます。また、装置に付属のデジタルカメラにて圧痕等を撮影することができます。なお、荷重は、0.5、1、2、3、5、10Nの6種類です。</p>	
<p>2-3 回転対陰極強力 X 線発生装置</p> <p>副責任者：正橋 直哉 担当者：村上 義弘 設置場所：2号館 103号室</p> <p>通常のパウダー法($\theta - 2\theta$ 法)のほか、X 線入射角を低角に固定することによって薄膜試料からの検出感度を上げて測定する薄膜法 ($\alpha - 2\theta$ 法)の測定ができる X 線回折装置です。</p>	
<p>2-4 微小部 X 線回折装置</p> <p>副責任者：正橋 直哉 担当者：村上 義弘 設置場所：2号館 103号室</p> <p>微小 X 線集光素子 CBO-f を用いて細く絞った X 線によって、小さな試料や析出粒子などの微小領域の測定ができる X 線回折装置です。</p>	
<p>2-5 試料水平式エックス線回折装置</p> <p>副責任者：正橋 直哉 担当者：村上 義弘 設置場所：2号館 103号室</p> <p>本装置は高速検出器 (D/teX Ultra) を有しており、シンチレーションカウンタ (SC) に比べて最大で 100 倍の強度を得ることが可能であり、高速測定や微量成分の測定に期待できます。また、多目的試料台をセットすることにより極点測定 (集合組織) が可能となっています。</p>	

2-6 X 線光電子分光分析装置 (XPS)	
副責任者：正橋 直哉 担当者：大村 和世 設置場所：2号館 106号室 物質にエックス線を照射した時に発生する光電子のエネルギーと強度分布を測定することによって試料の組成を分析する装置です。ピークエネルギー位置の変化により化学状態分析も行えます。光電子の脱出深さが非常に小さいため、表面から数 nm の深さの分析ができ、イオンエッチングの併用により深さ方向分析も可能です。また、試料移送容器を使用することにより、制御雰囲気下で調整した試料を大気暴露せずに分析を行うことができます。	
2-7 電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM)	
副責任者：正橋 直哉 担当者：成田 一生 設置場所：2号館 217号室 FE 電子銃を使用するため引張破断面の高分解能観察が可能で、観察モードの切り替えにより試料前処理を行わずに絶縁物を観察可能などの特長を有しています。 なお、二次電子像分解能は 1 nm です。	
2-8 フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザー (FE-EPMA)	
副責任者：正橋 直哉 担当者：成田 一生 設置場所：2号館 106号室 FE 電子銃を使用するため分析プローブ径が小さい、波長分散型 X 線分光器により高精度の組成分析が可能で、結晶方位解析装置により集合組織・粒界構造の評価が可能などの特長を有しています。 なお、分析最小プローブ径は 40 nm*、分析可能元素は 5B~92U、二次電子像分解能は 3 nm です。(*ただし、電子の試料内での拡散は考慮していません。)	
2-9 走査電子顕微鏡(W-SEM)	
副責任者：正橋 直哉 担当者：成田 一生 設置場所：2号館 107号室 タングステンフィラメント熱電子銃の走査電子顕微鏡で、金属材料、無機材料などの二次電子像(SEI)、反射電子像(BSE)を観察できます。 最大搭載可能試料サイズ 200mm 径、最大試料厚さ 80mm という特長を有しており大きな試料も搭載できます。 また、EDX による X 線分析を行うことも可能です。	

2-10 超伝導量子干渉計 (SQUID)	
副責任者：正橋 直哉 担当者：梅津 理恵 設置場所：2号館 107号室 高感度の超伝導磁気センサで、印加磁場 (0-5T) の範囲、低温 (4K) から室温 (300K) 程度までの温度領域で微小な磁化を検出することが可能です。また、磁化の弱い薄膜やナノ粒子等の磁化も測定することができます。測定には、液体ヘリウムと液体窒素を定常的に供給する必要があります。 メーカー名・型番：カンタムデザイン・MPMS-5S、平成9年取得	
2-11 インストロン引張試験装置	
副責任者：加藤 秀実 担当者：和田 武 設置場所：3号館 211号室 室温で、材料の引張強度とひずみを測定することができます。	
2-12 示差走査熱量測定装置 (DSC)	
副責任者：加藤 秀実 担当者：和田 武 設置場所：3号館 301号室 温度プログラムが忠実に再現でき、到達最低温度が極低温域に達し、且、最大制御冷却速度が金属ガラスのガラス形成臨界冷却速度を越える高性能示差走査型熱量計です。測定範囲は-170°C~750°C、ダブルファーネスを採用したシステムは 750°C/min の超高速スキャンが可能です。また、吸熱・発熱量を直接測定するため、感度が温度に依存せず、温度及び熱量の正確度、再現性に非常に優れています。	
2-13 汎用型熱分析測定システム(DTA,DSC,TMA)	
副責任者：正橋 直哉 担当者：張 岩 設置場所：2号館 215号室 物質の温度を一定に変化させながら基準物質との温度差(DTA)、基準物質との熱流差(DSC)、寸法変化(TMA)を検出することにより、それらの変化を温度の関数として測定します。DTA や DSC 測定の際に使用するパンはアルミ製、白金製、アルミナ製など、測定する温度域や物質の性質により使い分けます。使用可能温度域は、室温~1300°C(DTA)、室温~1200°C(DSC)、-150°C~500°C(DSC、冷却ユニット使用時)、室温~1500°C(TMA)。大気、もしくはアルゴンガス雰囲気中にて測定することができます。 メーカー名・型番：SII セイコーインスツル、EXSTAR 6000 シリーズ、TMA/SS 6200、TG/DTA 6300、DSC 6200、6300、平成 19 年取得	


<p>2-14 多目的 X 線構造解析装置</p> <p>副責任者：杉山 和正 担当者：杉山 和正 設置場所：2 号館 103 号室</p> <p>通常の単結晶、粉末結晶および薄膜結晶に加えて、ナノ結晶やヘテロアモルファス構造など、通常の X 線回折法を用いた構造解析技術では判断が難しい材料に対して、複数の X 線構造解析技術を組み合わせることで、ナノ構造に関する知見を提供することを可能にする装置です。原子レベルの構造解析にあたって、本センターの粉末回折計および微小部 X 線回折計と相補的な機能を有します。</p>	
<p>2-15 微小単結晶構造解析装置</p> <p>副責任者：杉山 和正 担当者：杉山 和正 設置場所：2 号館 103 号室</p> <p>原子配列のわからない結晶の構造を決定するためには、単結晶構造解析が不可欠です。本装置は、回転対陰極 X 線発生源を装備し、高強度の X 線を発生することによって、数 10 ミクロンレベルの単結晶の原子配列を決定できます。加えて IP (Imaging Plate) 読み取り装置附属の回折計を整備してあるため、通常の粉末回折計では測定できない微量粉末試料の回折プロファイルも短時間で測定できます。</p>	
<p>2-16 高輝度エックス線微小部構造解析装置</p> <p>副責任者：杉山 和正 担当者：村上 義弘 設置場所：2 号館 103 号室</p> <p>回転対陰極型高輝度エックス線発生装置と 2 次元検出器の組み合わせによって、数十ミクロンレベルの微小領域からの回折エックス線信号を測定します。本装置は、高輝度 X 線発生装置、微小領域 X 線回折装置およびコンピュータ制御部から構成されています。今般ますます複雑多岐にわたる材料素材の構造評価には欠かすことのできない装置です。</p>	
<p>2-17 温度可変磁化測定装置 (VSM)</p> <p>副責任者：正橋 直哉 担当者：張 岩 設置場所：2 号館 B05 号室</p> <p>バルク、粉末、薄膜試料などの磁化の値を測定します。電磁石マグネットによる印可磁場の最大値は 1.5 T、磁化のレンジは $10^{-3} \sim 10^2$ emu です。測定可能な温度域は 77 K ~ 500 K (低温制御用液体窒素デュア使用時)、室温 ~ 1200 K (高温制御用ヒーター使用時) となります。任意の温度での磁化曲線や、定磁場下での熱磁化曲線の測定を通じて、磁化の温度変化や自発磁化、キュリー温度、ネール温度等を調べることができます。</p> <p>メーカー名・型番：東英工業・VSM-5、平成 7 年取得</p>	


2-18 背面反射デジタル CCD ラウエカメラ	
副責任者：正橋 直哉 担当者：梅津 理恵 設置場所：2号館 110号室	
<p>1) X線発生装置、2) 背面反射ラウエ法光学系、3) 試料ステージ、4) 冷却 CCD デジタルカメラ、5) PC、6) 方位解析ソフトウェア、より構成されています。1)は最大不可 3kW で、X線管球として W ターゲットを使用しており、また、3)として、三協エンジニアリング社製放電加工機と共通のゴニオメーターを使用することが可能です。得られた回折パターンは CCD カメラによりデジタル化されるため、すぐさま PC 上で回折像を確認することが出来、立方晶系であれば、6)を用いて方位を解析することが可能です。</p> <p>メーカー名・型番：リガク・RASCO-IIBLA、平成 26 年取得</p>	

2-19 熱電特性評価装置	
副責任者：正橋 直哉 担当者：梅津 理恵 設置場所：3号館 308号室	
<p>ゼーベック係数は定常直流法、電気抵抗は直流四端子法により、室温～1000℃の温度範囲にて低圧ヘリウムガス雰囲気中にて測定可能です。測定に要する試料は長さ 5～20 mmの角柱、および円柱のブロック試料となります。各設定温度にて熱電能（ゼーベック係数）と電気抵抗率を同時に測定するだけでなく、電気抵抗率のみを温度を変化させながら連続測定することも可能です。</p> <p>メーカー名・型番：アドバンス理工・ZEM-3、平成 27 年取得</p>	

3. 結晶作製研究ステーション

装置責任者：古原 忠

3-1 液相凝固制御装置	
副責任者：古原 忠 担当者：戸澤 慎一郎 設置場所：2号館 B04号室	
<p>高温下において、その場観察を行いながら融液の温度環境を制御し、金属、半導体、酸化物、フッ化物等の単結晶を回転引き上げ法（チョクラスキー法）や垂直ブリッジマン法で作製するために用います。高周波加熱および抵抗加熱の何れかを選択でき、雰囲気は可変です。</p>	

3-2 水平磁場印加型単結晶引上装置	
副責任者：古原 忠 担当者：戸澤 慎一郎 設置場所：技術棟Ⅱ	
<p>水平磁場（Max 0.4 T）を印加しながら単結晶を回転引き上げ法（チョクラスキー法）で作製することに用います。2ゾーン型カーボンヒーターを用いる抵抗加熱方式で融液の温度環境を制御し、金属、半導体等の単結晶を各種の雰囲気下で作製します。</p>	

3-3 ブリッジマン方式単結晶作製装置	
副責任者：古原 忠 担当者：戸澤 慎一郎 設置場所：技術棟Ⅱ 垂直ブリッジマン法により、主として金属、半導体の単結晶の作製を行う装置です。各種の雰囲気下で、2ゾーン型カーボンヒーターを用いて抵抗加熱を行い、融液を形成させ、その温度勾配を制御して単結晶を成長させます。	
3-4 光学式浮遊帯域溶融炉	
副責任者：古原 忠 担当者：菅原 孝昌 設置場所：3号館 208号室 ハロゲンランプ（2 灯）により赤外線を発生させ、それをミラーで集光して原料棒を加熱し、帯域溶融法により単結晶を作製する場合に用います。各種の雰囲気下で酸化物、金属、合金、金属間化合物などの単結晶の作製が可能です。反応容器を必要としないので、化学的に高純度の単結晶が得られる点が長所です。	
3-5 電子ビーム式浮遊帯域溶融装置	
副責任者：古原 忠 担当者：菅原 孝昌 設置場所：3号館 208号室 電子ビームを熱源として、帯域溶融法で単結晶の作製を行う場合に用います。超高真空中で 3000°C超まで加熱できる能力をもち、高融点金属の純化および単結晶作製に適します。	
3-6 高周波加熱単結晶作製装置	
副責任者：古原 忠 担当者：菅原 孝昌 設置場所：3号館 208号室 各種の雰囲気下で、高周波加熱により単結晶を作製する場合に用います。るつぼを使用する回転引き上げ法（チョクラスキー法）、るつぼ移動型の垂直ブリッジマン法、るつぼなしの帯域溶融法の中から希望の手法を選択し、酸化物、金属、合金、金属間化合物等の単結晶の作製を行います。	

<h3>3-7 真空高温炉</h3>	
<p>副責任者：古原 忠 担当者：菅原 孝昌 設置場所：3号館 208号室</p> <p>作製した結晶試料に対して高真空中で高温の熱処理を施す装置です。試料の組成の均質化や結晶性の向上が図れます。タングステンメッシュヒーターを用いているため、1900℃まで昇温が可能であり、高融点物質の熱処理も行えます。</p>	
<h3>3-8 高周波溶解炉</h3>	
<p>副責任者：古原 忠 担当者：菅原 孝昌 設置場所：共通ラボ棟 104号室</p> <p>本装置は、鉄換算で1 kgの容量まで高周波溶解でき、拡散ポンプによる真空引きが可能です。</p> <p>溶解は不活性ガスまたは真空雰囲気下で、各種るつぼを用いて行い、るつぼを傾注し鑄型へ鑄造します。</p> <p>金属ガラス、合金などの母合金作製や原料金属の予備溶解など、研究の推進に貢献できる装置です。</p>	
<h3>3-9 汎用アーク溶解炉</h3>	
<p>副責任者：古原 忠 担当者：野村 明子 設置場所：3号館 203号室</p> <p>高温を瞬間的に発生でき、その状態（直流 20 V×100～300 A 常用）を維持することにより、目的とする試料（多結晶体）を短時間で作製できます。主に金属の溶解、合金の作製、金属間化合物の合成に用い、酸化物の溶解も可能です。高融点金属の溶解に威力を発揮し、反応性の比較的強い金属、加熱時における蒸気圧が比較的高い金属の溶解にも対応できます。</p>	
<h3>3-10 横型帯域溶融アーク炉</h3>	
<p>副責任者：古原 忠 担当者：野村 明子 設置場所：3号館 203号室</p> <p>基本的に汎用アーク溶解炉の性能を具備しています。細長く作られたハース部分を5～60 mm/hの速度で自動送りすることが可能なため、試料の大結晶粒化を達成する手段や長い棒状試料を得るための溶融成型手段として用いることができる点が特徴です。</p>	

3-11 高温反応焼結炉	
副責任者：古原 忠 担当者：野村 明子 設置場所：3号館 116号室 ケイ化モリブデンヒーターを使用しており、対象物を空气中で最高温度 1600℃まで加熱することが可能です。反応焼結法による複合酸化物の合成、各種の化合物の緻密な焼結体を作製する場合など広範な用途に対応できます。	
3-12 フラックス法単結晶育成炉	
副責任者：古原 忠 担当者：野村 明子 設置場所：3号館 117号室 フラックス法を用いて、化合物単結晶を溶液成長させる装置です。必要に応じ各種のガスを流しながら、炉の昇温および徐冷を行い、目的化合物の純良単結晶を育成します。	
3-13 μ-PD 結晶作製装置	
副責任者：古原 忠 担当者：野村 明子 設置場所：3号館 208号室 原料を坩堝に導入し、高周波誘導加熱方式で溶融させます。坩堝の底には所望の大きさの穴が開いており、そこに種結晶を接触させ、引き下げることで数ミリの径を有する棒状の単結晶を作製することが可能となります。坩堝底の形状を変化させることで、作製結晶の形状もコントロールできます。加えて、重力の影響で濡れ性が悪くても、形状制御した結晶の作製が可能となります。	

**新素材共同研究開発センター
平成 30 年度共同利用研究の課題募集について**

申込期限：平成 29 年 12 月 11 日（月）

募集要項：http://www-lab.imr.tohoku.ac.jp/~imrkyodo/boshu/crdam/H30crdam_youkou.pdf

お問合せ：金属材料研究所 総務課研究協力係

Mail: imr-kenkyo@imr.tohoku.ac.jp

TEL: 022-215-2183

または新素材共同研究開発センター事務室

Mail: crdam@imr.tohoku.ac.jp

TEL: 022-215-2371

6. 運営委員会

平成29年度 新素材共同研究開発センター運営委員会委員

1. 構成員名簿

組織（新素材共同研究開発センター内規第5条）：

委員長（センター長）及び次の各号に掲げる委員

（1）研究所(センターを除く)の教授又は准教授 4人以上6人以内

（2）センターの専任の教授及び准教授

（3）研究所の事務部長

（4）その他委員長が必要と認めた者 2人以内

任期：第5条第1号及び第4号に掲げる委員 2年（再任を妨げない）

職名	氏名	任期	備考
センター長	古原 忠	29.4.1～31.3.31	委員長
教授	杉山 和正	28.4.1～30.3.31	5条1号
教授	吉川 彰	29.4.1～31.3.31	5条1号
教授	藤田 全基	29.4.1～31.3.31	5条1号
教授	加藤 秀実	28.4.1～30.3.31	5条1号
教授	秋山 英二	29.4.1～31.3.31	5条1号
教授	正橋 直哉		5条2号
准教授	湯蓋 邦夫		5条2号
准教授	梅津 理恵		5条2号
准教授	千星 聡		5条2号
助教	吉年 規治	29.4.1～31.3.31	5条4号
事務部長	高橋 嘉典		5条3号

2. 委員会開催日

第1回 平成29年6月29日

メール審議 平成29年9月1日～9月6日

第2回 平成29年12月6日

メール審議 平成29年12月15日～12月22日

臨時 平成30年1月30日

メール審議 平成30年2月26日～2月28日

平成 29 年度 第 1 回 新素材共同研究開発センター運営委員会議題

日 時：平成 29 年 6 月 29 日（木）13：30～
場 所：国際教育研究棟 2 階セミナー室 2

議 題

1. 前回議事要録（案）の確認について

1. 平成 28 年度第 2 回運営委員会（平成 28 年 11 月 29 日開催）
2. 平成 28 年度運営委員会（メール審議）（平成 29 年 2 月 3 日～10 日開催）
3. 平成 28 年度臨時運営委員会（平成 29 年 3 月 13 日開催）
4. 平成 28 年度運営委員会（メール審議）（平成 29 年 3 月 29 日～31 日開催）
5. 平成 29 年度運営委員会（メール審議）（平成 29 年 4 月 18 日～19 日開催）

2. 報告事項

1. 「平成 28 年度新素材共同研究開発センター共同利用研究報告書」の発行について
2. 「平成 28 年度新素材共同研究開発センター研究成果報告書」の発行について
3. 「新素材共同研究開発センターニュース Vol.9」の発行について

3. 審議事項

1. 平成 29 年度新素材共同研究開発センター共同利用研究採択一覧について
2. 平成 28 年度新素材共同研究開発センター決算（案）について
3. 平成 29 年度新素材共同研究開発センター予算（案）について
4. 平成 30 年度新素材共同研究開発センター共同利用研究募集要項について
5. 平成 30 年度新素材共同研究開発センター共同利用研究に供する装置一覧（案）について
6. 平成 30 年度前期及び後期客員研究部門教員（国内）の募集について
7. 平成 30 年度客員研究部門教員（国外）の募集について
8. 平成 30 年度客員研究部門教員（国外）の追加募集について

4. その他

1. 高エネルギーイオンビーム修飾膜調整装置について
2. 次回の開催日程について

配布資料

- | | |
|----------|--|
| 資料 1-1 | 平成 28 年度第 2 回新素材共同研究開発センター運営委員会議事要録（案） |
| 資料 1-2 | 平成 28 年度新素材共同研究開発センター運営委員会（メール審議）議事要録（案） |
| 資料 1-3 | 平成 28 年度新素材共同研究開発センター臨時運営委員会議事要録（案） |
| 資料 1-4 | 平成 28 年度新素材共同研究開発センター運営委員会（メール審議）議事要録（案） |
| 資料 1-5 | 平成 29 年度新素材共同研究開発センター運営委員会（メール審議）議事要録（案） |
| 資料 3-1 | 平成 29 年度新素材共同研究開発センター共同利用研究採択一覧
平成 29 年度新素材共同研究開発センター共同利用研究追加募集 |
| 資料 3-2 | 平成 28 年度新素材共同研究開発センター決算（案） |
| 資料 3-3 | 平成 29 年度新素材共同研究開発センター予算（案） |
| 資料 3-4-1 | 平成 30 年度新素材共同研究開発センター共同利用研究募集要 |
| 資料 3-4-2 | 新素材共同研究開発センター利用状況報告書 |
| 資料 3-5 | 平成 30 年度新素材共同研究開発センター共同利用に供する装置一覧（案） |

- 資料 3-6 平成 30 年度前期及び後期客員研究部門教員（国内）の募集
資料 3-7 平成 30 年度客員研究部門教員（国外）の募集
資料 3-8 平成 30 年度客員研究部門教員（国外）の追加募集

回覧資料

1. 平成 28 年度新素材共同研究開発センター共同利用研究報告書 原稿
2. 平成 28 年度新素材共同研究開発センター研究成果報告書 原稿

参考資料

1. 新素材共同研究開発センター運営委員会および共同利用委員会（兼採択専門委員会）委員名簿
2. 平成 29 年度 客員教員候補者名簿

平成 29 年度 第 2 回 新素材共同研究開発センター運営委員会議題

日 時：平成 29 年 12 月 6 日（木）13：30～
場 所：国際教育研究棟 2 階セミナー室 1

議 題

1. 前回議事要録（案）の確認について

1. 平成 29 年度第 1 回運営委員会（平成 29 年 6 月 29 日開催）
2. 平成 29 年度運営委員会（メール審議）（平成 29 年 9 月 1 日～6 日開催）

2. 報告事項

1. 全国共同利用研究の年度別の件数について
2. 平成 30 年度共同利用研究の募集について
3. 平成 30 年度新素材共同研究開発センター客員研究部門教員（国内）の募集について
4. 平成 30 年度新素材共同研究開発センター客員研究部門教員（国外）の募集について
5. 平成 30 年度新素材共同研究開発センター客員研究部門教員（国外）追加募集について
6. 「新素材共同研究開発センターニュース Vol.10」の発行について

3. 審議事項

1. 平成 30 年度新素材共同研究開発センター客員研究部門教員（国外）の候補者について

4. その他

1. 新素材共同研究開発センターの産学連携活動について
2. 次回の開催日程について

配布資料

- | | |
|--------|---|
| 資料 1-1 | 平成 29 年度第 1 回新素材共同研究開発センター運営委員会議事要録（案） |
| 資料 1-2 | 平成 29 年度新素材共同研究開発センター運営委員会（メール審議）議事要録（案） |
| 資料 2-1 | 全国共同利用研究の年度別の件数 |
| 資料 2-2 | 平成 30 年度共同利用研究の募集について |
| 資料 2-3 | 平成 30 年度新素材共同研究開発センター客員研究部門教員（国内）の募集について |
| 資料 2-4 | 平成 30 年度新素材共同研究開発センター客員研究部門教員（国外）の募集について |
| 資料 2-5 | 平成 30 年度新素材共同研究開発センター客員研究部門教員（国外）追加募集について |
| 資料 2-6 | 新素材共同研究開発センターニュース Vol.10 |
| 資料 3-1 | 平成 30 年度新素材共同研究開発センター客員研究部門教員（国内）の候補者名簿 |

平成 29 年度 新素材共同研究開発センター 臨時運営委員会議題

1. 日 時：平成 30 年 1 月 30 日（火） 11：00～
場 所：国際教育研究棟 2 階セミナー室 2

議 題

1. 新素材共同研究開発センター助教候補者について
2. 新素材共同研究開発センターTSC 登録機器について
3. 新素材共同研究開発センター装置移管申込について

平成 29 年度 新素材共同研究開発センター運営委員会（メール審議）議題

1. 日 時：平成 29 年 9 月 1 日（金）～9 月 6 日（水）

議 題

1. 新素材共同研究開発センター助教席の貸与について

2. 日 時：平成 29 年 12 月 15 日（金）～12 月 22 日（金）

議 題

1. 新素材共同研究開発センター客員教員（国外）の候補者について

3. 日 時：平成 30 年 2 月 26 日（月）～2 月 28 日（水）

議 題

1. 新素材共同研究開発センター客員教員（国内）の候補者について
2. 新素材共同研究開発センター客員教員（国外）の候補者について

7. 職員名簿

平成29年度 新素材共同研究開発センター職員名簿

教員

職名	氏名
センター長/教授(兼)	古 原 忠
教授	正 橋 直 哉
教授(兼)	後 藤 孝
教授(兼)	高 梨 弘 毅
教授(兼)	今 野 豊 彦
教授(兼)	千 葉 晶 彦
教授(兼)	杉 山 和 正
教授(兼)	吉 川 彰
教授(兼)	加 藤 秀 実
准 教 授	湯 蓋 邦 夫
准 教 授	梅 津 理 恵
准 教 授	千 星 聡
准教授(兼)	Rodion Belosludov
准教授(兼)	且 井 宏 和
助 教	吉 年 規 治
助 教	張 岩

技術職員

職名	氏名
技 術 専 門 員	野 手 竜 之 介
技 術 専 門 員	戸 澤 慎 一 郎
技 術 専 門 職 員	野 村 明 子
技 術 専 門 職 員	大 村 和 世
技 術 一 般 職 員	成 田 一 生
技 術 一 般 職 員	原 田 晃 一
技 術 一 般 職 員	杉 山 知 子
技 術 専 門 員 (兼)	村 上 義 弘
技 術 専 門 員 (兼)	菅 原 孝 昌

事務補佐員

職名	氏名
事 務 補 佐 員	寛 牧 子
事 務 補 佐 員	高 橋 えりこ
事 務 補 佐 員	本 多 香 奈 子

**平成29年度 東北大学 金属材料研究所
新素材共同研究開発センター 研究成果報告書**

発行日 平成30(2018)年7月2日
編集責任者 センター長 古原 忠
発行所 東北大学 金属材料研究所
附属新素材共同研究開発センター
〒980-8577 仙台市青葉区片平二丁目1番1号
TEL: 022-215-2371(直通) FAX: 022-215-2137
E-mail: crdam@imr.tohoku.ac.jp
<http://www.crdam.imr.tohoku.ac.jp/>
印刷所 株式会社 ホクトコーポレーション
〒989-3124 仙台市青葉区上愛子字堀切1-13
TEL: 022-391-5661 FAX: 022-391-5664
