

# 新素材 CRDAM Newsletter ニュース

共同研究開発センター

Vol.5  
2015.5

## CONTENTS

- センター長よりご挨拶:古原 忠.....1
- 活動報告:第128回東北大学金属材料研究所講演会.....2
- 表彰:平成26年度共同利用研究課題最優秀表彰.....3
- 平成27年度センター客員教員・運営委員・共同利用委員一覧 .. 3
- 平成26年度客員教員(国内)研究成果報告書:
  - 向井 敏司.....5
  - 安田 秀幸.....7
- 平成26年度客員教員(国外)研究成果報告書:
  - Murty B. Srinivasa.....11
  - Kim Do-Hyang .....13
  - Lupu Nicoleta .....16
- 展示室見学・視察一覧.....18

## センター長よりご挨拶



新素材共同研究開発センター  
センター長 古原 忠

本センターは、牧野彰宏前センター長のリーダーシップの下で、平成25年4月に金属ガラス総合研究センターから現在の名称に変更されてから、1年余りが経過しました。本年4月より私が新たにセンター長の責務を引き継ぐことになりましたこと、ご報告申し上げます。皆様のご理解およびご協力をいただきますよう、どうぞよろしくお願いたします。

金属材料研究所は、創立以来金属を中心とした広範な物質・材料を対象とした国際的なCOEとして、材料科学に関する学理の探求と応用の研究を目的とし、新物質・材料の創製、高度な材料科学研究者を育成し最先端科学・工学の基盤となる材料科学の推進を図ってきました。同時に、ホットラボ、強磁場施設、スーパーコンピューター等の大型研究設備を始めとする多彩な装置群を、国内外の共同利用研究に提供する国際的共同研究拠点の役割を果たしています。その中で、新素材共同研究開発センターは、本所が見出した種々の新材料について実用化まで見据えた研究開発を行うとともに、新素材創製のための研究設備群を全国の研究者に提供する共同利用研究を推進しています。本センターにおける毎年の共同利用研究は約100件を数えており、当該研究分野におけるコミュニティの活性化に大いに寄与していると考えております。

さて来年度は、いよいよ法人化以降の大学の第3期中期目標・中期計画期間が始まります。本所も今までの歩みを踏まえた上で新たな一步を踏み出すこととなります。来年度からの共同利用・共同研究拠点としての認定更新を迎える中、研究分野の拡大とさらなる活性化を図る上では、各研究施設・センターが連携したより柔軟な共同利用研究の受け入れ体制の構築が1つの課題と考えます。また、本センターについて見ると今年度から研究者について入れ替わりもあり、今後のセンターが推進する研究の新たな方向性を早急に定めていく必要があります。

この過渡期において、奇しくも来年本所は創立百周年を迎えます。また再来年度は新素材共同研究開発センターも創設30周年に当たります。本所の次の百年に向けた新たな幕開けに向けて、本センターへの期待が大きいことを強く感じております。そのことを糧にして、センターのメンバーが一丸となって自らの研究と共同利用研究の支援に尽力していく所存です。皆様には今後の本センターの活動と発展について暖かく見守っていただきますと共に、ますますのご支援・ご協力を賜りますようお願い申し上げます。

## 活動報告

◇ **第128回 東北大学金属材料研究所講演会**  
**日時：平成26年11月27日～28日**  
**場所：金属材料研究所2号館講堂・会議室**

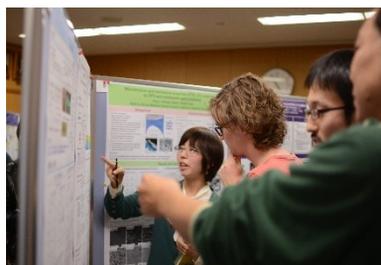
去る11月27日(木)、28日(金)の両日、第128回金属材料研究所講演会(2014年秋季)が本所講堂にて開催されました。1日目の特別講演では、昭和電工株式会社技術顧問 塚本建次氏に「日本の産業競争力強化とオープンイノベーション ～産学連携の課題～」を、続いて鉄道総合技術研究所研究開発推進室担当部長(超電導応用研究室長 兼) 富田優氏には「高温超電導の研究と鉄道への応用 ～超電導き電ケーブルの開発～」と題してご講演頂きました。夕方のポスターセッションは例年通りの活況を呈し、会場の至るところで熱い議論が交わされました。2日目午前は新しい試みとして、特別セッション「材料科学を先導する共同利用・共同研究に向けて」が行われ、学外からお招きした4名の講師(兵庫県立大 山崎 徹 教授、大阪府立大 細越裕子 教授、名城大 土屋 文 准教授、東北学院大 鳴 敏之 教授)に“公立大学・私立大学から見た金研共同利用”という観点から最近のご研究をご紹介します。2日目午後は所内教員による一般講演「環境・エネルギー材料分野の新たな展開」(藤原 航三 准教授、内田 健一 准教授、宇根本 篤 講師)が行われ、その後、高梨 弘毅 所長による「金研創立百周年と将来ビジョン」をもって閉会となりました。講演会終了後、引き続き研友会東北支部講演会が行われ、電磁材料研究所理事長、東北大学名誉教授、研友会顧問の増本 健 先生より「本多先生と金研の伝統」と題してご講演頂きました。先の所長講演と合わせ会場はほぼ満席となり、改めて金研の伝統と将来ビジョンに対する所内教職員・大学院生の関心の高さを伺わせる結果となりました。2日間でのべ430名の皆様にご出席頂き、盛会のうちに講演会を終えることができました。ご参集頂いた皆様ならびに講演会開催にあたりお世話頂いた関係各位に厚く御礼申し上げます。



↑ 昭和電工株式会社技術顧問  
塚本 建次 氏



↑ 鉄道総合技術研究所  
研究開発推進室担当部長  
(超電導応用研究室長 兼)  
富田 優 氏



← ポスターセッションの様子

## 研究成果

◇ 平成26年度新素材共同研究開発センター  
第9回共同利用研究課題最優秀賞表彰

平成27年5月25日（月）、平成26年度新素材共同研究開発センター第9回共同利用研究課題最優秀賞表彰式が行われました。

この賞は、共同利用研究の促進のため、前年度の採択課題のうち審査委員による高得点採択課題および顕著な成果をあげた採択課題を候補とし、その中から1件を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ものです。

「アモルファス合金の  
メタノール水蒸気改質触媒への応用」

鹿児島大学大学院理工学研究科

甲斐 敬美

麻生 正博

宮田 英和

中里 勉

東北大学金属材料研究所

加藤 秀実

和田 武



平成27年度客員教員一覧

	氏名	所属・身分	機関
国内	佐々木 聡	東京工業大学 応用セラミックス研究所 教授	H27.4.1～H27.9.30
	石丸 学	九州工業大学大学院 教授	H27.10.1～H28.3.31
国外	TCHANI VALERY IVANOVICH	SVETCHA Corporation Ltd., Director	H27.4.1～H27.6.30
	IN-TAE BAE	State University of New York, Binghamton Senior Scientist	H27.5.8～H27.6.9
	DMYTRUK IGOR	Taras Shevchenko National University of Kyiv Professor	H27.6.1～H27.7.31
	ZHENHUA DAN	Nanjing Tech University Professor	H27.7.14～H27.8.21
	ZHONG ZENG	Chongqing University Professor	H27.7.13～H28.3.30
	LIANMENG ZHANG	Wuhan University Vice President, Professor	H27.10.1～H28.3.31

## 平成27年度新素材共同研究開発センター委員一覧

## ○運営委員

氏名	職名
古原 忠	センター長
千葉 晶彦	教授
杉山 和正	教授
折茂 慎一	教授
吉川 彰	教授
加藤 秀実	教授
Rodion V. BELOSLUDOV	准教授
湯蓋 邦夫	准教授
佐藤 和久	准教授
米永 一郎	教授
吉年 規治	助教
丸山 正彦	事務部長

(平成27年4月)

## ○共同利用委員(兼採択専門委員)

氏名	職名
古原 忠	センター長
千葉 晶彦	教授
杉山 和正	教授
加藤 秀実	教授
Rodion V. BELOSLUDOV	准教授
湯蓋 邦夫	准教授
佐藤 和久	准教授
村山 洋之介	新潟工科大学 機械制御システム工学科 教授
藤田 和孝	宇部工業高等専門学校 教授
山崎 徹	兵庫県立大学大学院 工学研究科 教授
嶋 敏之	東北学院大学工学部 教授
土屋 文	名城大学理工学部 材料機能工学科 准教授
久保田 健	弘前大学 北日本新エネルギー研究所 准教授
増本 博	東北大学 学際科学フロンティア研究所 教授
杉本 諭	東北大学大学院 工学研究科 教授
丸山 正彦	事務部長

(平成27年4月)

## 平成26年度客員教員(国内)成果報告

## せん断帯の形成組織検証と形成頻度を増加させるための組織制御

神戸大学大学院工学研究科  
教授 向井 敏司

平成26年4月から半年間、金属材料研究所附属新素材共同研究開発センターの客員教授を務めさせていただき、大変有意義な時間を過ごすことができました。

バルク金属ガラスを室温などのガラス遷移温度以下で変形させると、せん断帯 (Shear band) の形成による局所的な変形を生じることが知られています。せん断帯は変形の集中に伴い亀裂へと変化するため、

せん断帯の形成およびその進展を制御することにより、室温付近での塑性変形能を改良できる可能性があります。せん断帯は金属ガラスが作製される過程で形成される化学成分の濃度揺らぎや自由体積の不均一分布に起因し、変形が容易な領域がせん断面で連結することにより進展するものと考えられています。また、せん断帯の形成領域では、局所断熱変形による発熱の効果でガラス遷移温度以上になることが、分子動力学シミュレーションにより報告されています。他方、せん断帯における局所変形により、せん断帯内部でナノ結晶化が起り、せん断帯の進展が抑制されることも報告されています。しかしながら、一軸変形ではせん断応力が複数の方向へ作用し複雑となるため、せん断帯の形成メカニズムには未解明な点があります。そこで、比較的ガラス遷移温度域の広いZrCuAl系合金について、せん断帯が一方向のみに形成される試験を行い、せん断応力の負荷速度依存性とせん断帯の詳細な組織観察により、室温付近におけるせん断帯の形成メカニズムを明らかにする研究を実施しました。

はじめに、ZrCuAl系の $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ ならびに $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ の2種の組成の合金を用いて、共晶組成からZr富の亜共晶組成への組成変化がせん断帯形成に及ぼす影響について検討しました。所定の母材料をアーク溶解した後、傾角鋳造法によって試料を作製しました。作製した試料について、X線回折およびTEM観察により相の同定とナノ結晶の有無を調べたところ、変形前の両材料中にはナノ結晶は形成されていないことが確認されました。これらの試料から直径3mmの円柱試験片を作製し、double shear 試験を行いました。せん断負荷速度 $3 \times 10^{-2}$  mm/sおよび $3 \times 10^0$  mm/sにおける試験結果を例として、図2に示します。これまで数多く報告されている圧縮試験の場合と同様に、応力のセレーションが両合金で確認されました。double shear試験では平行なせん断面が形成されるため、形成されたせん断帯が相互に交差することがありません。そのため、試験中に発生したせん断帯は、進展と停止を繰り返し、せん断塑性ひずみの発生に寄与していることがわかりました。図1に示すような、せん断帯が形成されている領域を含む微少部位から、FIBによるマイクロサンプリングを行い、せん断帯の形成部についてTEMによる組織観察を行いました。試料の複数箇所について観察した結果、明視野像および電子線回折像ではナノ結晶の存在は認められませんでした。次に、せん断帯におけるナノ結晶化の有無を広領域で調べるため、せん断面と平行に

薄片試験片を採取し、小角散乱XRD観察を行いました。その結果、母相と同様の構造であることが確認されたため、せん断帯の形成による結晶化は起こっていないことを結論として得ることが出来ました。

せん断変形応答では、共晶合金より亜共晶合金で多数の応力セレーションが認められたことから、せん断帯の形成頻度には合金組成が大きく関与することが示唆されました。そこで、せん断帯の形成頻度を高くする添加元素について検討しました。その結果、CuをPtなど同族でも比較的原子半径の大きい元素と置換することで不均一に自由体積が増加し、せん断帯の形成頻度が増加している可能性が高いことを見出しました。

研究センター訪問時には偶然にもTanguy Rouxel教授（Rennes大学）が滞在しておられました。Superplasticity in Advanced Materials(ICSAM-91)以来、23年ぶりの再会となり、当時の超塑性研究からお互いの研究展開を紹介し、ガラス構造を有する材料研究の話題に花が咲きました。

この様な貴重な機会を与えてくださいました牧野彰宏教授、共同研究者の横山嘉彦准教授、事務室の長森美里様、高橋えりこ様、関係者の皆様はこの場をお借りしてお礼申し上げます。

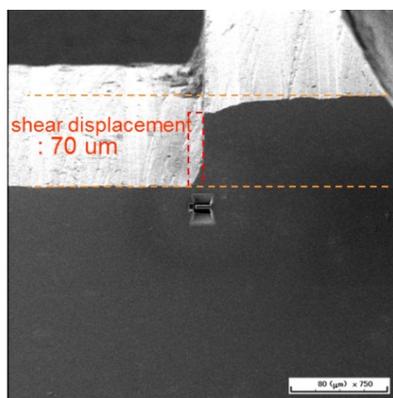


図1 せん断試験により試料表面に形成されたせん断変形の領域（Zr<sub>60</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>合金）およびマイクロサンプリングの様子

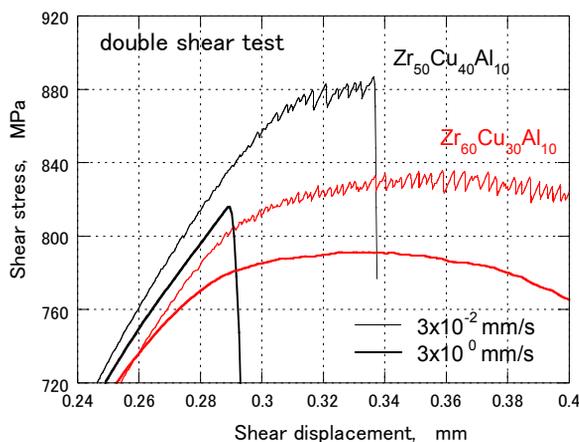


図2 double shear 試験により得られたZrCuAl合金におけるせん断応力-変位の関係

## 金属ガラス形成と結晶成長の特徴

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻  
教授 安田 秀幸

金属ガラスの形成を結晶成長とガラス化の競合の観点からとらえ、結晶相が分散した金属ガラスの形成機構および金属ガラス中の球状結晶（図1）の形成機構について研究を行った。

もっとも単純なガラス化の過程は、結晶相の核生成が起こらないまま融液がガラス転移温度以下まで冷却されてる過程である。この場合、ガラス化の基準は、結晶相の核生成の有無となる。一方、結晶相が核生成しても同時にガラス化も起こる、つまり、結晶相がガラス相中に分散した組織が形成される[1]。

例えば、アーク溶解による $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金の作製では、高純度Zrを使用した場合、試料全体が金属ガラス相になるが、低純度Zrを用いた場合、水冷銅鑄型に接触している下部から上部に向かって、結晶相のチル層、柱状組織、金属ガラス相が形成する。不純物が核生成サイトとなり、多数の結晶が形成されると同時に、試料上部ではガラス相が形成されている[1]。結晶相とガラス相の形成が競合するときでも、ガラス相が選択される条件があることを示している。

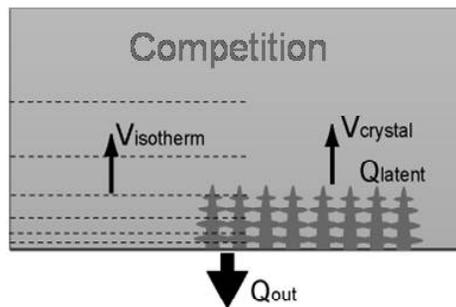


図1 結晶相の成長とガラス相の形成（成長）の競合の模式図

図1は、アーク溶解を想定し、結晶相とガラス相の競合と選択を説明する模式図である。結晶相の成長では、成長界面での溶質分配と同時に潜熱の発生が起こる。一方、融液/ガラス相界面が定義できるとすると、ガラス相の成長では、界面での溶質分配はなく、二相間のエントロピー差が小さいため潜熱の発生もごくわずかである。結晶相の成長速度が十分に速い場合、成長による潜熱の放出により試料温度は上昇し、常にガラス転移温度以上で結晶成長が進行するため、ガラス相が形成する機会はない。これが一般的な金属合金の凝固である。一方、結晶成長界面が等温面の移動に追従できないほど成長速度が遅い場合、界面温度は徐々に低下する。界面温度がガラス転移温度まで低下すると、結晶相の成長界面前方にガラス相が形成する。つまり、融液/ガラス相界面が結晶の成長界面を追い越し、ガラス相が選択される。

$Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 合金では、100K以上過冷しても結晶相の成長速度は最大でも1mm/sであることが報告されている[2]。アモルファス相を形成しない金属合金系では、100K程度の過冷融液中でデンドライトの成長速度がm/sオーダーになることが一般的であり、 $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 合金の結晶相の成長は非常に遅い。

図2は、アーク溶解により作製したボタン状の $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金の表面に観察されることがある、球形状の結晶相の例である。球状結晶の大きさは数 $\mu m$ から数100 $\mu m$ である。過熔融液では、熱拡散・溶質拡散のいずれも平滑界面が不安定であり、デンドライトなどの組織が形成されることが広く知られている。したがって、球形状が保持される現象は特異であり、結晶成長において球形状が保持される機構は、ガラス相に分散した結晶相の成長と密接に関係している。

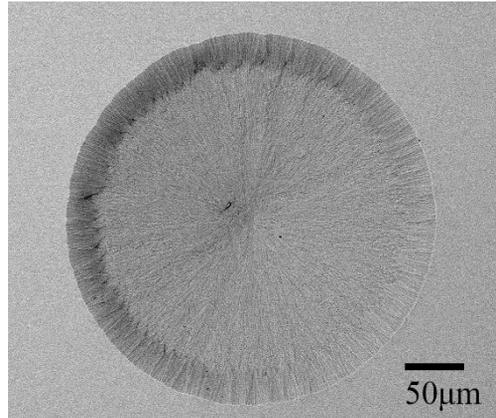


図2 アーク溶解により作製した $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金の表面に観察された球状の結晶。凝固収縮によりくぼんでいる。

「結晶相の成長速度が遅い」場合に起こるガラス相の選択に関するモデルを紹介する。ここでは、モデルの概念を示すため1次元の問題として取り扱っているが、2次元・3次元においても煩雑ではあるが同様の議論が成り立つ。図1に示すように厚さ $L$ の試料の下部で核生成した結晶が上部に向かって成長している状態を考える。試料内の熱抵抗が試料と鑄型（あるいはガス）界面の熱抵抗に比べて十分に小さい場合、試料内の温度は界面での熱伝達により律速され、試料の熱エネルギー保存則は、

$$(\rho C_p) \frac{dT}{dt} = \Delta H_f \frac{df_c}{dt} - \frac{q}{L} \quad (1)$$

となる。右辺の第1項は結晶成長による潜熱の放出、第2項は試料からの抜熱を表している。結晶相が存在しない場合、第1項がゼロであることから、結晶相が核生成・成長する直前の冷却速度 $(dT/dt)_0$ は、

$$(\rho C_p) \left( \frac{dT}{dt} \right)_0 = -\frac{q}{L} \quad (2)$$

となる。また、結晶の体積率の時間変化と成長速度の関係は、

$$\frac{df_c}{dt} = \frac{1}{L} \frac{dr}{dt} \quad (4)$$

である。したがって、試料の冷却は、次式で表される。

$$\frac{dT}{dt} = \left( \frac{\Delta H_f}{\rho C_p} \right) \frac{1}{L} \frac{dr}{dt} + \left( \frac{dT}{dt} \right)_0 \quad (5)$$

結晶の成長速度は、熱力学的駆動力と界面でのキネティクスにより決まる。ここでは、成長速度は、駆動力である過冷度に比例し、界面キネティクスは原子拡散と同様に熱活性化過程であると仮定している。例えば、次式のような形式で、成長速度と過冷度の関係が表される。

$$\frac{dr}{dt} = K \cdot \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \times (T_L - T) \quad (6)$$

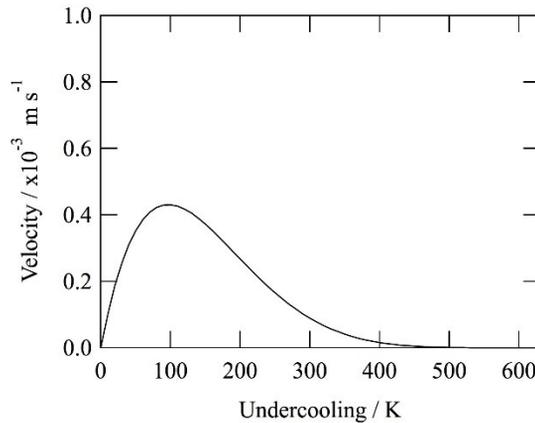


図3 仮定した結晶成長速度と過冷度の関係

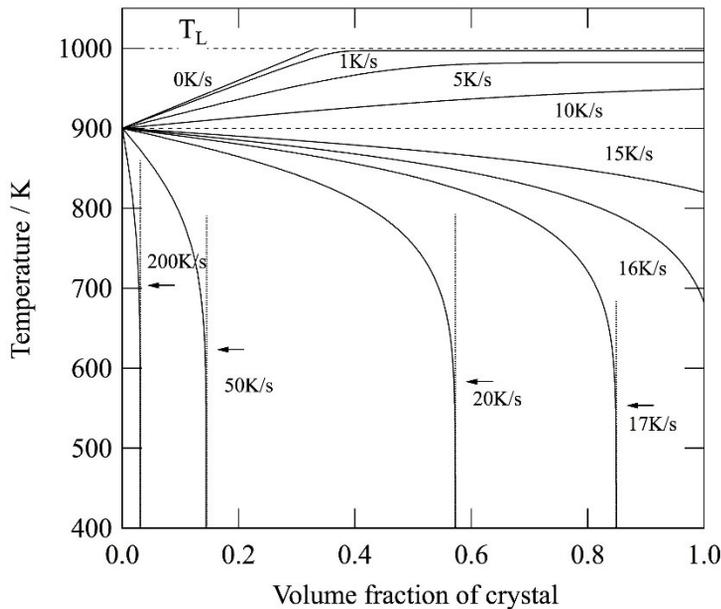


図4 核生成後の試料温度と試料中の結晶率の関係．図中の数字は核生成しないときの冷却速度を示し、矢印は結晶の成長が停止したと見なされる点である。

図3は、上記の式(5)、(6)を用いた試料厚さ1cmにおける結晶成長速度と過冷度の計算例である。用いた物性値は、 $\Delta H_f / (\rho C_p) = 300\text{K}$ 、 $K = 0.05\text{m/sK}$ 、 $Q = 70\text{kJ/mole}$ である。低成長速度を反映してKの値は小さいが、他は一般的な金属合金の値と同程度であり、液相線温度が1000Kの合金において過冷度100Kで結晶の核生成が起こると仮定している。過冷度100K付近の成長速度は、およそ実験で測定された成長速度[2]と同程度である。

図4は、種々の冷却速度における核生成後の試料温度と結晶の体積分率の関係を示している。冷却速度が1K/s以下の場合、潜熱により温度が上昇し、結晶成長は試料からの抜熱が律速する一般的な金属合金の凝固形態である。この合金の結晶成長は遅いため潜熱の放出量も小さくなり、15K/s以上では潜熱による温度上昇はなく、温度が連続的に低下する試料中で結晶が成長することになる。さらに、16K/sと17K/sの間に、ガラス相が形成する臨界冷却速度がある。

冷却速度は17K/s以上になると結晶相の成長が停止している。つまり、ガラス相が結晶相を追い越し、結晶相の前方でガラス化が起こることを示している。冷却速度が増加するにつれて、試料中の結晶の体積率は低下し、金属ガラス相の体積分率が増加している。実験で観察された組織はこのような結晶相とガラス相の選択により矛盾なく説明できる。

結晶の成長がほぼ停止した点（矢印）は、結晶相の成長界面前方にガラス相が形成する点であり、結晶成長とガラス化の競合の観点において「ガラス転移点」と考えることもできる。結晶成長速度と過冷度の関係から、緩和現象と同様に冷却速度に依存した「ガラス転移点」がモデルから導かれる。

図2に示した球形状の結晶は、冷却過程で結晶成長が停止したと考えられ、金属ガラスを形成する合金系の結晶成長の特徴により生じていると考えられる。また、大過冷融液中の拡散係数の低下により界面が不安定になる特性距離が著しく小さくなり、結果的に均一な成長速度が成長界面全体で維持されることで球形状の結晶が形成されることも分かった。

最後に、客員研究員として貴重な機会を与えていただいた金属材料研究所 新素材センターおよび横山嘉彦先生に深く感謝申し上げます。

#### 記号の説明

$\rho$  : 密度、 $C_p$  : 比熱、 $L$  : 試料の厚さ、 $r$  : 結晶の成長距離、 $\Delta H_f$  : 結晶相の潜熱、 $f_c$  : 試料中の結晶相の体積分率 ( $r/L$ )、 $q$  : 試料からの抜熱の熱流束、 $Q$  : 結晶成長速度を決定する比例係数の活性化エネルギー、 $T_L$  : 結晶の液相線温度

#### 参考文献

- [1] “Glassy Solidification Criterion of  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  Alloy”, Y. Yokoyama, H. Fredriksson, H. Yasuda, M. Nishijima, A. Inoue, *Mater. Trans.*, **48** (2007) 1363-1372.
- [2] “Crystal Growth in the Bulk-Metallic-Glass Zr-based Alloys Using the DC + AC Levitation Method”, H. Yasuda, D. Nagamatsu, T. Yoshimoto, T. Nagira, M. Yoshiya, Y. Yokoyama, A. Inoue, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **144** (2009) 012056.

## High-entropy alloys with a hexagonal close packed structure Prof. B.S. Murty

Indian Institute of Technology Madras, India

About one month from June 16 to July 15 in 2014, I worked as a visiting professor at Cooperative Research and Development Center for Advanced Materials (CRDAM) in Institute of Materials Research (IMR), Tohoku University. First, I would like to express my sincere thanks to Professor Akihiro Makino who accepted my stay in IMR. In addition, I also appreciate the members of CRDAM for their warm hospitality to me. During my stay in IMR, I mainly studied high-entropy (H-E) alloys with Professor Akira Takeuchi whose research field covers somewhat to mine. One of my big surprise during my staying in IMR was the first encountering a recently-printed book of “High Entropy Alloys” co-edited by Prof. J.W. Yeh, Prof. S. Ranganathan and me published from Elsevier on the date of June 24, 2014 (ISBN: 978-0-12-800251-3). In Sendai, I got the first seeing the book as shown in Fig. 1 with the help of Prof. Takeuchi who ordered the book through the Web.



private seminars to graduate students belonging to IMR with topics of thermodynamics and others. Furthermore, I delivered an official seminar with a title of “Exciting NanoMaterials Developed by Top-Down Approach” on July 9, 2014 and enjoyed the discussion with attendee. Through these events, I was able to bring up good relationships with the researchers of IMR. The following describes the short report on research about my stay at CRDAM in IMR.

I frequently discussed with Prof. Takeuchi on a research topic of the formation of high-entropy alloys (HEAs) with the hexagonal close-packed (hcp) structure where the HEAs are exactly or near equi-atomic crystalline alloys consisting of five or more elements. It has long been believed and proved that HEAs are formed into a single body- or face-centered cubic (bcc or fcc) or their mixture structure. In reality, the HEAs with an amorphous or glassy structure were also reported for metalloid-containing metallic alloys, but they were formed into a thin film. Thus, the HEAs in a conventional bulk form have long been limited to crystalline alloys with bcc or fcc structures.

Recently, a series of new results have been reported on the high-entropy glassy alloys with a diameter of a couple of millimeters or more.

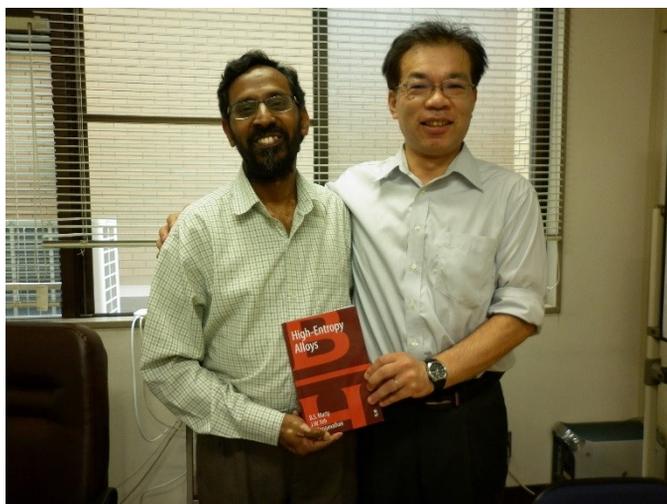


Fig. 1 The joy of seeing the HEA book for the first time.

Besides the researches, I got an opportunity to give a lecture on June 28 to graduate students belonging to school of engineering and a series of

HEAs with keeping a framework of solid solutions. The above background on HEAs causes a simple question: Why HEAs with hcp structure have not been obtained yet? The answer to this question seems to be easy, but in reality difficult. The early works of the HEAs with hcp structures can be listed as follows. (1) BeCoMgTi and BeCoMgTiZn amorphous alloys were experimentally obtained through mechanical alloying from elements with the hcp structure, but failed in obtaining HEAs with hcp structure. (2) a CoOsReRu alloy with the hcp structure was predicted through theoretical and computational researches based on literature for an Os-Re-Ru ternary alloy. (3) A quaternary equiatomic MoRuRhPd alloy was formed into a hcp structure. (4) A  $Ti_{0.3}CoCrFeNi$  HEA is formed into fcc + hcp structure, but this HEA contains a faint XRD diffraction peak only from an hcp (Ni,Ti)-rich phase. (5) It has very recently reported as a prediction that HEA with hcp structure can be formed from rare earth elements that all have similar atomic sizes and all form isomorphous binary solid solution. Among these five reports, the  $Ti_{0.3}CoCrFeNi$  alloy cannot be an HEA with hcp structure, although the  $Ti_{0.3}CoCrFeNi$  HEA is the only one case that has related with hcp structure among 134 HEAs reported by Yang and Zhang in 2012. On the other hand, the early reports (2) and (3) do not satisfy a necessary condition of the definition of HEAs, since the constituent elements are four or less. Moreover, actual experimental results have not been exhibited in the report (5).

As mentioned in the present report, the HEAs have been confined to bcc, fcc and glassy structures until very recently. However, during my stay in IMR, I came to know that Takeuchi et al. reported the first success in H-E alloy with hcp structure in Y and lanthanide (Ln) containing alloy system: YGd Tb Dy Lu and Gd Tb Dy Tm Lu.

We discuss the formation of H-E alloy with hcp structure on the basis of the arguments based on binary phase diagrams shown in Fig. 2. According to the binary phase diagrams, it appears that these multicomponent alloys are an ideal combination to prevent the phase separation, allotropic transformation to taking place and to form into a single phase.

As a result of discussion with Prof. Takeuchi, I came to conclude that next target is to find HEAs with hcp structure comprising transition metals mainly, although this seems to be a considerably difficult task to complete. However, I believe that

the task will be settle down by taking into account the phase stability of the constituent elements (pure elements) for bcc, fcc and hcp structures as shown in Fig. 3.

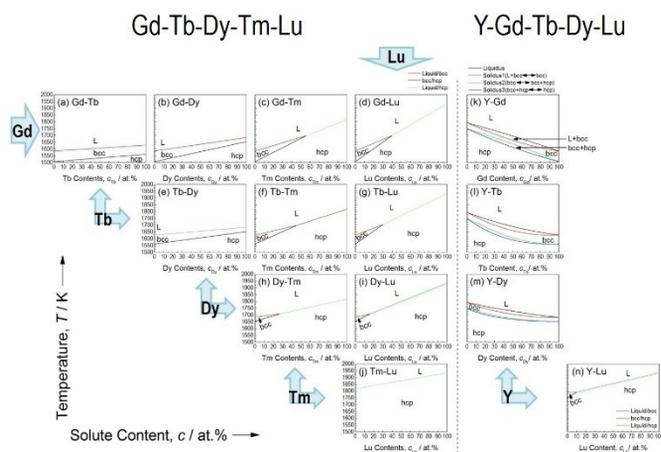


Fig. 2 Binary phase diagrams of the constituent elements for YGd Tb Dy Lu and Gd Tb Dy Tm Lu alloys.

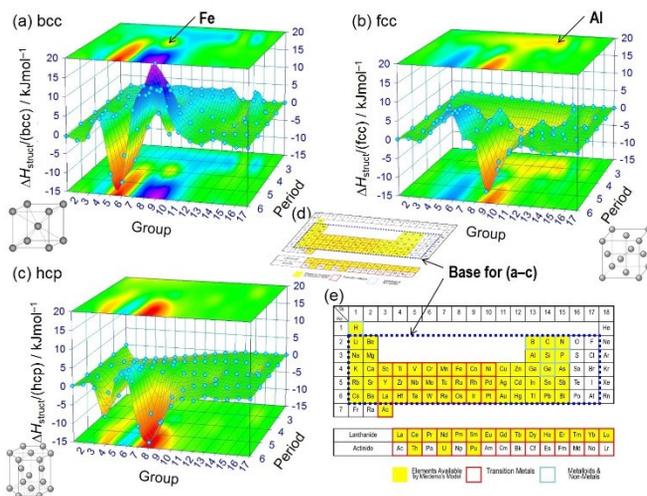


Fig. 3. Phase stability of the constituent elements (pure elements) for bcc, fcc and hcp structures

Finally, I hope that IMR becomes a central institute for HEAs in near future with my thankful statement, Thank you all again and “Sayonara Kinken”.

## Design of phase separating metallic glass Prof. Do Hyang Kim

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Korea

From 14<sup>th</sup> of July to 15<sup>th</sup> of August 2012, I worked as a visiting professor in the Cooperative Research and Development Center for Advanced Materials at the Institute of Materials Research, Tohoku University, working with Professor Yoshihiko Yokoyama.

During this visit, I have been focusing my research on the design of phase separating metallic glass and synthesis nano-porous structure by dealloying process. Amorphous alloys receive a great attention for structural and functional applications. One way of for designing amorphous alloys for such purposes is to utilize the phase separation phenomenon, leading to formation of a composite structure consisted of two different amorphous phases. So far, phase separation in amorphous alloys has been reported in some amorphous alloy systems such as La–Zr–Al–Cu–Ni, Y–Ti–Al–Co, Ni–Nb–Y and Nd–Zr–Al–Co systems. It has been shown that such phase-separated amorphous alloys are suitable for fabrication of porous network structure by dealloying process, i.e. by dissolving specific element or phase.

In Al-based amorphous alloy systems, most of studies on phase separation have been reported during heating of as-quenched amorphous alloys. In contrast, due to relatively low glass forming ability, phase separation into two different amorphous phases during solidification has been rarely reported in Al-based amorphous alloys. Therefore, the aim of the research was to investigate the details of the microstructural features of the phase-separated  $\text{Al}_{60}\text{Ge}_{30}\text{Mn}_{10}$  amorphous alloy, and to investigate how nano-scale porous structure can be processed using dealloying process. Figs. 1(a) and (b) show typical bright field (BF) TEM image and selected

area diffraction pattern (SADP) obtained from as-melt-spun  $\text{Al}_{60}\text{Ge}_{30}\text{Mn}_{10}$  ribbon sample. No appreciable contrast variation can be observed in the BF image. However, double broad halo rings in the SADP indicates that there might be two different amorphous phases.

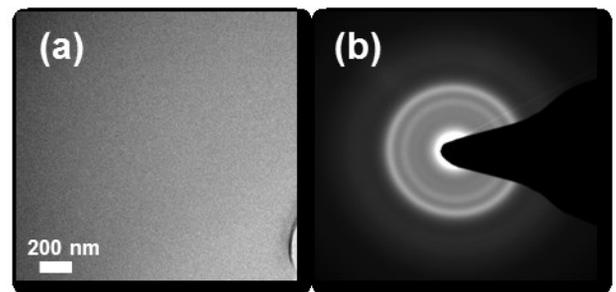
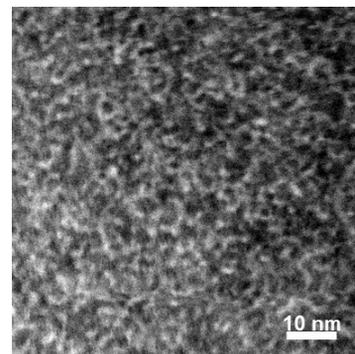


Fig. 1 (a) BF TEM image and selected and SADP obtained from as-melt-spun  $\text{Al}_{60}\text{Ge}_{30}\text{Mn}_{10}$  ribbon sample

Considering the atomic size, inner and outer rings may correspond to germanium-rich and aluminum-rich amorphous phases, respectively. The HAADF-STEM image shown in Fig. 2 clearly shows the  $\sim 3$  nm scale contrast fluctuation due to the composition difference in the amorphous phase. The EDS analysis shows



that brighter and darker contrast regions are all enriched in Al. However, more amount of Ge is (i.e. less amount of Al) was present in the brighter contrast region.

Fig. 2 HAADF-STEM image obtained from as-melt-spun  $\text{Al}_{60}\text{Ge}_{30}\text{Mn}_{10}$  ribbon sample

TEM analysis show that as-melt-spun  $\text{Al}_{60}\text{Ge}_{30}\text{Mn}_{10}$  ribbon consists of an amorphous phase with  $\sim 3$  nm scale compositional fluctuation which originates from phase separation by spinodal decomposition in the under-cooled liquid melt above the glass transition temperature. Since as-melt-spun alloy consisted of nm scale Al-rich and Al-depleted regions, nano-porous structure was fabricated by de-alloying Al element, i.e. by immersing in 5 wt% hydrochloric acid (HCl) aqueous solution at room temperature. Figs. 3 (a) and (b) show typical cross-sectional BF TEM image and SADPs obtained from the  $\text{Al}_{60}\text{Ge}_{30}\text{Mn}_{10}$  sample after de-alloying for 10 hours.

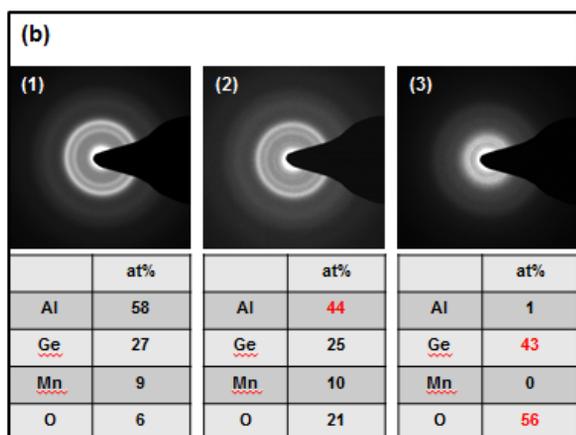
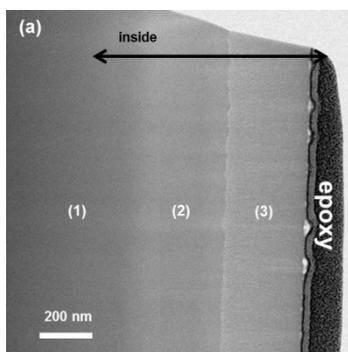


Fig. 3 (a) Cross-sectional BF TEM image and (b) corresponding SADPs and EDS results obtained from the  $\text{Al}_{60}\text{Ge}_{30}\text{Mn}_{10}$  sample after de-alloying for 10 hours.

The cross-section TEM image of the sample de-alloyed for 10 hours shows that the contrast becomes darker from the surface, and three regions can be delineated depending on the contrast, as marked (1), (2) and (3), respectively, in Fig. 3 (a). The corresponding SADPs (Fig. 3 (b)) indicate that regions (1) and (2) exhibit diffuse halo rings same as in the as-melt-spun state, while region (3) exhibits a diffuse halo ring of which the position in the  $\text{nm}^{-1}$  space, however, is different from those in regions (1) and (2). The corresponding EDS results (included in Fig. 3 (b)) shows that region (1) retains the composition similar to that in the as-melt-spun state (with  $\sim 6$  at% of oxygen), while in region (2) oxygen amount increased appreciably up to 20 at%, but Al amount decreased down to  $\sim 45$  at%. In region (3) almost all Al and Mn atoms were dissolved in the solution, leaving  $\text{GeO}_x$  layer with an amorphous structure on the surface. Therefore, after de-alloying for 10 hours, three distinctive regions formed; the matrix region (region (1));  $\sim 300$  nm thickness intermediate region (region (2)) being in the process of de-alloying; and  $\sim 300$  nm thickness completely de-alloyed amorphous  $\text{GeO}_x$  layer on the surface. Fig. 4 shows typical HAADF-STEM images obtained from the intermediate region (2) in Fig. 3 (a). It can be noticed that  $\sim 5$  nm size pores with homogeneous size and distribution are formed during de-alloying process in the intermediate region.

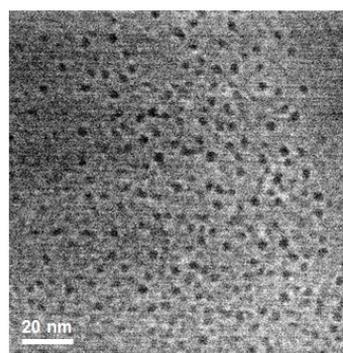


Fig. 4 HAADF-STEM image obtained from the intermediate region (2) in Fig. 3 (a)

The present study shows that amorphous phase

separation occurs by spinodal decomposition of undercooled liquid in melt-spun  $\text{Al}_{60}\text{Ge}_{30}\text{Mn}_{10}$  alloy where no atom pair with positive enthalpy of mixing is present. The phase separation in the present study can be interpreted from two points of view: Al-Ge pair has much smaller negative mixing enthalpy compared to other two atom pairs, and therefore metastable miscibility island might form along the solidification path; or Al-Mn and Ge-Mn pairs are preferred in terms of reducing free energy of system due to their large negative mixing enthalpy, and therefore unique atomic ordering with local free energy minima might form at both of Al-rich and Ge-rich side, leading to formation of Al-rich and Ge-rich compositions with unique short range order.

De-alloying process has been utilized successfully for some phase separating amorphous alloys by leaching out one specific amorphous phase. One of the amorphous phase can be dissolved and leached out in an acidic or a basic solution due to difference of corrosion potential between two amorphous phases. If the amorphous phase with an interconnected structure is leached out, then the remained amorphous phase can be fabricated into an inter-connected porous structure. However, in the present study, since only composition fluctuation (without any interface) is present, de-alloying process has been performed not for leaching out the specific phase, but for leaching out specific elements (Al), as is commonly applied for single amorphous alloy system. Generally, de-alloying process for leaching out specific element consists of three stages, i.e. dissolution, surface diffusion and agglomeration. At first, electrochemically active elements are dissolved in a solution. Then, noble atoms diffuse to be agglomerated generating porosity. In the present study, the microstructure of completely de-alloyed layer shows an interconnected structure in nm-scale, and the pore size is  $\sim 5$  nm which is comparable to the scale of

phase separation in as-solidified state ( $\sim 3$  nm). It can be noticed that during de-alloying process, closed nano pores form on the surface of the sample by Kirkendall effect, i.e. due to diffusion of Al atoms into the solution. Considering that almost uniform size nano pores are distributed homogeneously on the surface with the almost same scale of the spinodal decomposition in as-cast state, it seems that Kirkendall voids are formed preferentially in the region where Al atoms are easy to diffuse out into the solution.

Another point to be noted is that nano porous germanium oxide formed by de-alloying process has an amorphous structure. Oxide can have an amorphous structure up to a certain thickness, because the structure with lower surface energy can be thermodynamically more stable than crystalline structure. In case of germanium oxide, the thickness is rather large, since germanium oxide is a network-forming oxide. Nano porous germanium oxide with an amorphous structure has been reported to show good potential as a candidate of anode in Li ion batteries. The present study shows that such nano porous amorphous germanium oxide can be easily fabricated by de-alloying process using phase separation Al-based amorphous alloys.

During the one month of collaboration with Prof. Yoshihiko Yokoyama and group members, I had a great experience in research in the field of metallic glass by using the advanced apparatus in IMR and WPI. I would like to express my sincere gratitude to Prof. Yoshihiko Yokoyama for the invitation to IMR of Tohoku University. I also extend many thanks to Ms. Eriko Takahashi for her many helps with the administrative work.

## ◆ NANOMET™ alloys: preparation, magnetic characteristics and applications

**Prof. Nicoleta LUPU**

**National Institute of Research and Development for Technical Physics, Iași, Romania**

From 21<sup>st</sup> of January to 20<sup>th</sup> of March 2015, I was visiting professor at the Cooperative Research and Development Center for Advanced Materials (CRDAM), Institute for Materials Research, Tohoku University, at the invitation of Professor Akihiro Makino, to whom I am gratefully acknowledged. It was a great pleasure and a privilege to work once again with Professor Makino and his group, and continue our joint collaboration started 5 years ago in 2010, when I firstly have been visiting professor at ARCMG.

During this visit, I have been working closely with Prof. Akihiro Makino, Prof. Akira Takeuchi, Dr. Parmanand Sharma and Prof. Nobuyuki Nishiyama to explain the specific magnetic behavior of NANOMET materials developed by Prof. Makino's group. Our many fruitful discussions focused on a number of topics of interest, such as: the understanding of the microstructure evolution of NANOMET wide ribbons with the annealing conditions (including the temperature of annealing and the number of successive annealing steps), the influence of the microstructure evolution on the magnetic characteristics (coercive field, saturation induction, core losses), and the most suitable industrial applications connected with the NANOMET samples' shape and structural/magnetic features.

Besides the research activities, I've got the opportunity to attend one Colloquium sustained by the researchers from Prof. Makino's group on 13 February 2015, but also to present a seminar with the title of "Low  $T_c$  Glassy Magnetic Alloys for Engineering and Medical Applications" on 13 March 2015 and enjoy the discussions with the attendees. Through these event, I was able to tighten the relationship with the researchers of

IMR. In the following, I am presenting briefly some results obtained in connection with my visit to Sendai and discussed with Prof. Makino's group members.

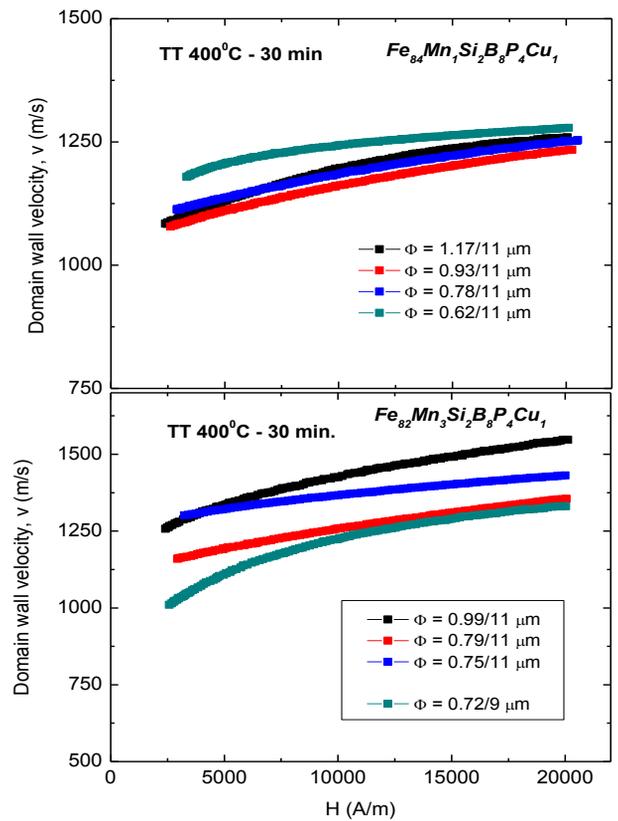
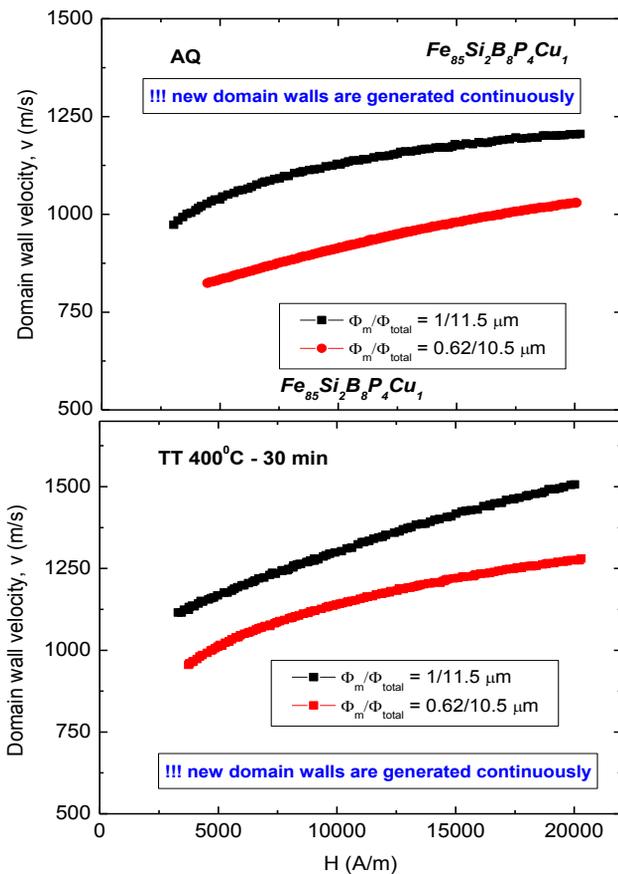
$\text{Fe}_{85-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$  ( $x = 0; 1; 3$  at.%), glass-coated submicron wires with the diameter of the metallic core ranging from 400 nm to 1  $\mu\text{m}$ , and the total diameter of about 11  $\mu\text{m}$  have been prepared and characterized at NIRDTP Iasi, in



order to understand the role of the Mn addition on the microstructure and magnetic domains structure.

The alloys have been kindly provided by Prof. Makino. All samples proved to be magnetically bistable, irrespective of dimensions and structure. However, the coercive and switching fields are decreasing significantly for the glass-coated submicron wires with additions of Mn. The larger the Mn content the smaller the coercive and switching fields are. The bistability is a characteristic of uniaxially magnetized materials, and indicates the formation of a central magnetic domain in the amorphous state. However, the submicron wires annealed below 425°C are much softer (the coercive field is decreasing), whilst after annealing above 425°C the coercivity increases significantly as the results of the increase of the grains size over the critical limit. One can also notice that the decrease in the thickness of the glass coat results also in a strong decrease of the coercive field and switching field, respectively, for the same diameter of the metallic core, most probably as the result of the different distribution of the internal stresses in the glass-coated submicron wires. Besides, for the same total diameter, the smaller the diameter of the metallic core the larger the coercive field is.

By tracking the domain wall movement in NC materials we can get a better image over themicrostructure-magnetic properties evolution, since domain walls move faster in the nanocrystalline state because of the low effective magnetic anisotropy.



One can notice that there is a correlation between the domain wall velocity and the value of the switching field, which indicates a relation between the magnitude of the uniaxial anisotropy and the domain wall velocity. In addition, we have to consider also the competing magnetoelastic anisotropy (predominant in thicker samples) and shape anisotropy (predominant in thinner ones and in those with thinner glass coating).

From these data, we can conclude that despite the fact that the nanograins have similar sizes after annealing, the increase in their number after annealing at higher temperatures results in a slightly different mechanism for the magnetization processes, with the nucleation of the larger number of small irregular domains competing with the displacement of the domain walls.

As for the industrial applications, we tested the NANOMET wide ribbons (MSRs) prepared by Prof. Makino's group in an Energy Harvesting Device (EHD) designed and fabricated at NIRDTP Iasi. The results are summarized in the following table, being compared with the ones obtained for FINEMET ribbons optimally annealed (OA). The data clearly indicate a better use of NANOMET ribbons in the EHD device.

Sample (MSRs)	$U_{vw}$	$P_{max}$	$I_{max}$
NANOMET (AQ)	6.24 V	30 mW	9.6 mA
NANOMET (OA)	7.5 V	47 mW	12.5 mA
FINEMET (OA)	6.4 V	34 mW	10.6 mA

I would like to express once more my sincere gratitude to Professor Akihiro Makino for the invitation to IMR and to Prof. Akira Takeuchi for the extremely helpful discussions. I would also like to express my gratitude for Ms. Takahashi from CRDAM Center for her constant help with the administrative paper work and very useful daily life advices and support.

Domo arigato gozaimasu!  
Sayonara KINKEN!



## 各展示室見学・視察一覧

---

2015 3/25 鹿児島県工業技術センター 生産技術部 主任研究員 瀬知 啓久様

新素材共同研究開発センターニュースvol.5  
2015年5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 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](mailto:crdam@imr.tohoku.ac.jp)  
URL <http://www.crdam.imr.tohoku.ac.jp>