

「シミュレーション技術の革新と実用化基盤の構築」
平成 15 年度採択研究代表者

石田 清仁

東北大学大学院工学研究科・教授

材料の組織・特性設計統合化システムの開発

1. 研究実施の概要

各種の先進機能材料および構造材料の持つ諸特性は、その内部組織に大きな影響を受ける事から、材料の機能を最大限に引き出すには特性を具現化するための組織制御が不可欠である。ナノからマイクロスケールに至る一連の内部組織を制御するための基本情報は状態図(相図)であるが、1980年代から著しい進展を遂げた第一原理的計算手法や実用材料をターゲットとする CALPHAD(Calculation of Phase Diagrams)法に代表される現象論的な計算手法の発展によって、単に状態図の予測や計算だけでなく、現在、組織形成を支配する自由エネルギーが定量的に推定できるようになっている。この様な進展により各方面の素材メーカーが状態図や熱力学の計算ソフトウェアを導入して、現在日常的に研究開発に利用しているが、これらのソフトウェアの大部分は平衡計算すなわち“スタティック”な扱いであり、企業側からは速度論的な取り扱い、すなわち“ダイナミクス”を予測するソフトウェアの開発の要望が極めて大きい。平衡計算や速度論的計算については各々個々に多くの研究グループがあるが、両者を組み入れて統合化する研究は個人研究では限界があるため、ほとんど行なわれていないのが現状である。そこで、本研究は、実用合金開発に直結するシミュレーション技術の開発を目指し、共同でこの課題に挑戦するものである。そのために本研究では、熱力学データベース構築を目指す東北大学と九州工業大学、組織シミュレーションを行う(独)物質・材料研究機構、熱力学データベースを販売・開発している(株)材料設計技術研究所、さらに各種シミュレーションを種々の材料開発にすでに適用している(株)豊田中央研究所及びJFEスチール(株)が参画し、産学による統合化システムの共同開発を行う。

2. 研究実施内容

本研究の最終目標は図1に示す様に、汎用的な“材料の組織と特性を予測”する統合化システムの開発と、本研究の特徴でもある合金組成自動探索システムの開発である。あらゆる材料を対象とする汎用プログラム

はすぐには作製できないので、社会的ニーズが大きくかつシミュレーションするためのデータベースや基本パラメータが整備されている具体的なターゲットに的を絞って研究に着手する。研究遂行に当たっては、熱力学データベース構築のための化学自由エネルギーと、組織予測を行うための組織自由エネルギーの推定、さらに特性評価をシミュレートする必要があるが、

図2に研究の全体像を示した。具体的な研究対象は次の通りである。

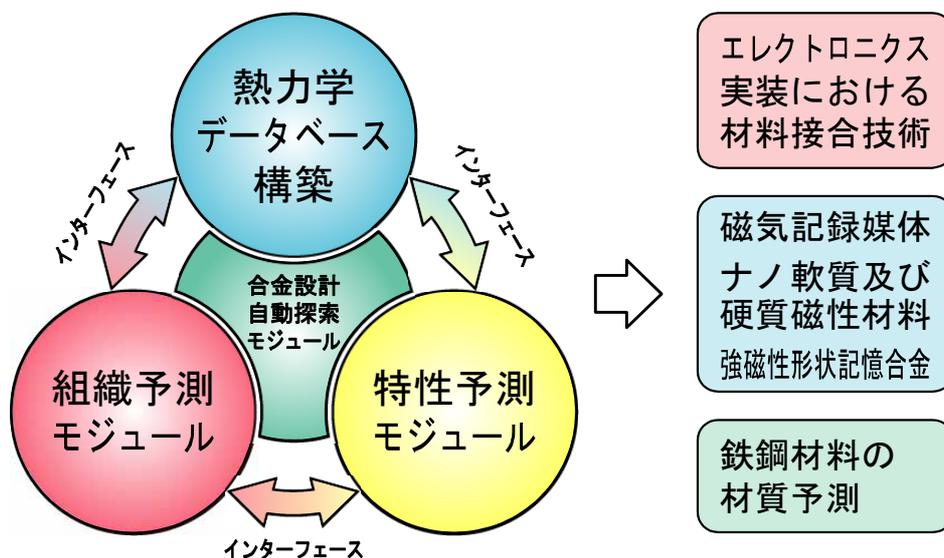


図1 プロジェクトの概要と研究対象

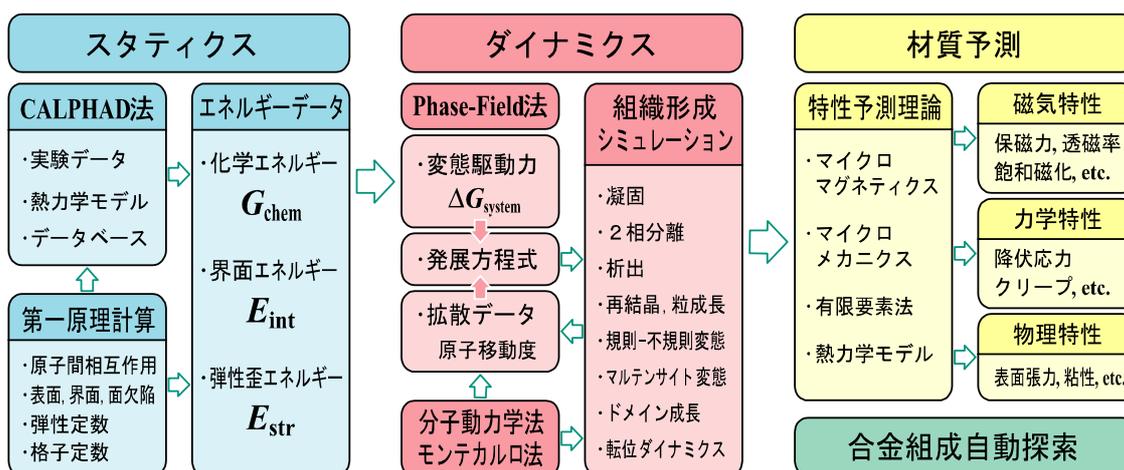


図2 シミュレーションの内容

本研究プロジェクトは、具体的な研究対象として (i) エレクトロニクス実装における材料接合技術シミュレーション (ii) 磁気記録媒体、ナノ軟質磁性材料及び強磁性形状記憶合金のシミュレ

ション(iii)鉄鋼材料の材質予測シミュレーションを行うが、本年度については次の研究を行った。

(A) エレクトロニクス実装における材料接合技術シミュレーション

半導体デバイスにおける接合材料として、Pbフリーはんだの開発が求められているので、計算によって融点、表面張力、粘性などの熱力学的性質を予測するデータベースを構築している。すでに、Pb、Bi、Sn、Sb、Ag、Cu、Zn、Inの8元素についてはほぼ完了していたが、接合基板との反応などに重要なAl、Au及びNiをデータベースに追加するための解析を昨年に引き続いて行った。さらに最近のPbフリー高温はんだのニーズが高まっているので、昨年研究に着手したその有力候補であるZn-Al系を基本としたデータベース構築を目標に引続いて研究を行った。また目的とする融点や液相と固相の2相温度領域を有する合金組成を自動的に計算するプログラムはすでに4元系で計算できるプログラムを完成させたが、さらに高速で計算する方法について検討した。一方、はんだ接合は通常Cu基合金の基板上で行われるので、Cu基合金の熱力学データベース構築も工業的に重要である。昨年度、Cu、Ni、Cr、Si、Zn、Fe、Sn、Ti、B、Cの10元系データベースを構築していたので、さらにZr、Mg、Pを加えたデータベースを作成した。

(B) 磁気記録媒体、ナノ軟質磁性材料及び強磁性形状記憶合金のシミュレーション

Co基磁気記録媒体の熱力学的データベース構築と組織シミュレーションを行うが、シミュレーションで予測した様にCo-Mo系とCo-W系が磁気誘起2相分離を生じる事を実験的に明らかにしていたので、Co-(Mo、W)系の熱力学解析と組織シミュレーションを行うとともに、実際に薄膜を作成しシミュレーションとの比較を行い新しい磁気記録媒体の開発を目指した。また、Co基の3元系合金の中でL1₂構造の3元化合物が出現し、耐熱合金として極めて有望である事が確認された。昨年度はこの耐熱Co基合金の基本系であるCo-Al-Wの解析を行ったので本年度はさらにCo基3元系の解析を行った。熱力学データベース構築に着手した。一方ナノ軟質磁性材料については、Fe基の熱力学データベース構築を行っているが、Fe-B-Si-Cu-Co-Nb-Zr系の計算が出来るシステムを構築するため、まだ未解析であるFe-B-X、B-X-Y3元系を中心に行った。一方、強磁性形状記憶合金については、メタ磁性形状記憶特性を有するNi-Mn-X(X:Sn,In,Sb)系熱力学解析とマルテンサイト変態さらに磁氣的性質についてデータを昨年度に引続いて採取し、組織シミュレーション作成方法を検討した。

(C) 鉄鋼材料の材質予測シミュレーション

組織シミュレーションに不可欠な熱力学データベースについては、これまでかなりの蓄積データがあるので、昨年度に引き続き商品化を行うべくその作業を行った。具体的には、ボロンを含むマイクロアロイニング鋼としてFe-C-B-Cr-Ni-Co-Ti系、硫黄を含むマイクロアロイニング鋼としてFe-C-S-Mn-Ni-Cr-Ti-Cu-Nb-V系炭素と窒素を含む系としてFe-C-N-Cr-Mn-Ni-Ti-Nb-V系の3種類のバージョンである。またこれらのデータベースを5年以内にひとつの大型のデータベースとして結合する事を最終目標とし、そのための具体的な2元系、3元系の解析を行った。今年度は昨年度に引き続いてこれらのデータベースの充実とさらにフェーズフィールド法によってフェライ

ト、パーライト及びベイナイトの組織形成のシミュレーションを行った。さらに有限要素法を用いた均質化法によって各種組織の機械的性質を予測するシミュレーションに着手した。

(D) 熱力学データベース構築

Fe系、マイクロソルダーク系、Zn-Al系、Cu系、Co系についてCALPHAD法による熱力学データベースの構築を行った。Fe系については硫化物を含む鉄鋼データベースを商品化するためのパラメータの整備を行った。またマイクロソルダーク系は、現在の8元系を更に充実させ、Au、Ni、Alを含んだ11元素を対象とするデータベースを最終目標とした。Zn-Al基系はZn-Al-Cu-Mg-Sn-Fe-Siを最終目標として各種2元系と3元系より着手した。Cu系については現在、Cu-Ni-Cr-Si-Sn-Zn-Fe-Ti-B-Cの10元系ができていますが、これにZr、Mg、Pを加えた多元系が適用出来るようにした。さらに強磁性形状記憶合金については昨年引き続き基礎物性データの採取、熱力学データベース作成も行った。一方、Co基合金で新しく見出したL1₂構造の化合物を含む系について熱力学解析を行い、耐熱Co基合金のデータベース構築に着手した。

(E) 組織形成のための拡散データベース構築

フェイズフィールド法に必要な拡散係数、易動度等のパラメータの整備、推定法の開発を行った。特に準安定な結晶構造や相における拡散係数を推定する必要があるため、CALPHAD法による準安定相の融点を推定し、それを基に拡散係数を予測する手法の開発を行った。

<研究の詳細>

(A) エレクトロニクス実装における材料接合技術シミュレーション

(i) マイクロソルダーク材及びCu基合金の熱力学データベース構築

本研究グループはすでに、Pb、Bi、Sn、Sb、In、Zn、Ag、Cuの8元素の相平衡や熱力学的性質を予測するデータベースを有しているが、これを更に充実させAl、Au、Niを含んだデータベース構築を行なう。そのためのいくつかの3元系の実験と解析を行った。またCu基合金については現在Cu、Cr、Ni、Sn、Fe、Zn、Si、Tiの8元素のデータベースを構築しているがこれにZr、B、P、Mgを加えた大規模のデータベースを作成する事を目標とする。本年度はBとPを加えたデータベース構築がほぼ完成した。

(ii) 合金組成自動探索システムの開発

合金組成自動探索システムは、融点や凝固温度範囲等目的とする物性をインプットし、熱力学データベースを用いてそれに適合する合金組成をコンピュータで自動的に探索するシステムである。本年度は昨年度に引き続き4元系以上で等温断面図を活用する形式を改修した。

(B) 磁気記録媒体、ナノ軟質と硬質磁性材料及び強磁性形状記憶合金のシミュレーション

(i) 磁気記録媒体用シミュレーション

昨年度までに、Phase-Field 法を用いた組織形成計算システムについては、ほぼ形態が整い、また磁気特性計算手法も、基本的な部分の理論・プログラム化は完了した。これを受けて本年度は、組織・磁気特性統合化システムを目指して、磁気特性計算部分のシステム製作を開始し、組織・磁気特性統合化システムに対するプロトタイプシステムを作成した。

磁気記録媒体として有望である Co-W スパッタ薄膜の結晶磁気異方性エネルギーに及ぼす下地および Pt 添加の影響について調査した。Fig.1 は Ru80Cr20 合金を下地層として Co84W16 合金を 300°C で製膜した垂直磁化薄膜の結晶磁気異方性を示している。Ru を下地とした場合よりも Ru80Cr20 を下地としたほうが結晶磁気異方性は大きく、かつ膜厚が厚くても結晶磁気異方性があまり低下しないことが明らかとなった。これらの Co84W16 合金薄膜中の格子定数の c/a 比を Fig. 2 に示す。Ru 下地よりも Ru80Cr20 下地としたほうが c/a の比が小さく、このことが大きな結晶磁気異方性の一因と考えられる。Fig.3 は CoW 膜に Pt を加えた時の結晶磁気異方性を示している。Pt 濃度が 5.8% の時に $3.5 \times 10^6 \text{erg/cc}$ という非常に大きな結晶磁気異方性が得られることが明らかとなり、垂直磁気記録媒体として非常に有望であることが明らかとなった。

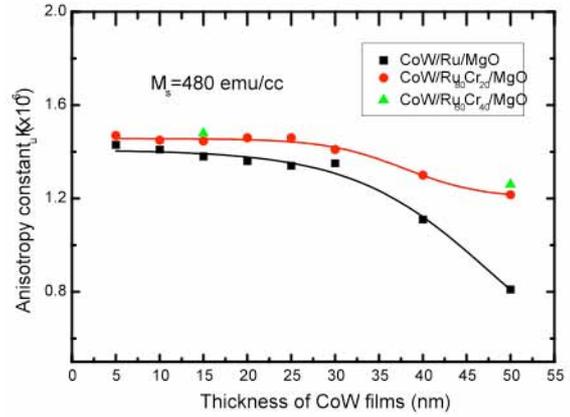


Fig. 1 The results of magnetic anisotropy K_u of $\text{Co}_{84}\text{W}_{16}$ films with different compositions of RuCr

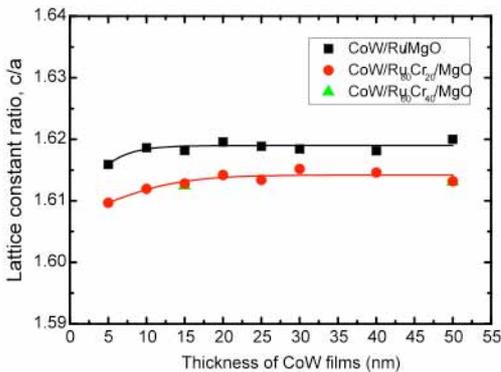


Fig.2 Lattice constants ratio, c/a, decreases due to the addition of Cr into Ru buffer layer.

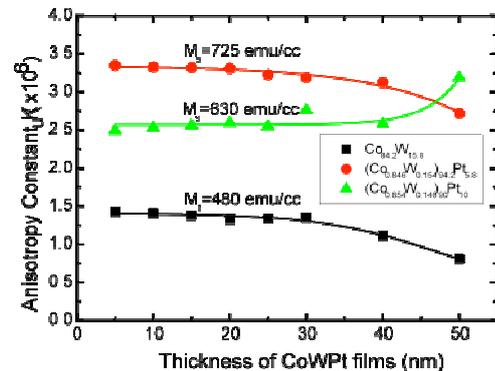


Fig.3 Magnetic anisotropy constants K_u of the magnetic films with various compositions of Pt.

(C) 鉄鋼材料の材質予測シミュレーション

多くの部品が生産される中炭素鍛造用鋼を対象とし、CALPHAD 法によるエネルギー計算を利用した統合相変態予測モデルを昨年までに構築した。これにより、組織中に出現する初析フェライト、パーライト、ベイナイトの比率を、化学組成と冷却速度に応じてダイナミックに知ることができるようになった。本年度は応用として、FEM 解析で得られた模擬鍛造品の温度履歴を入力し、3次元空間でこれら相変態が進行する様子をシミュレーションできることを示した。

(D) Phase Field 法を用いた鋼の炭化物の組織形成に関するシミュレーション技術の確立

本年度は、パーライトの球状化現象について、Fe-C-X 3元系における易動度データベースの構築を目指し、基礎実験を実施した。現在、計算結果との比較を行っている段階。また、パーライトのラメラ組織の形成についても Phase Field 法により計算し、シミュレーションの条件を変化させ、層状組織の安定性について検討を行った。さらに、パーライト以外の鉄鋼中の炭化物として、熱延 HSLA 鋼における TiC に着目し、その析出挙動を Phase Field 法によりシミュレーションした。但し、現状モデルでは低合金成分でのシミュレーションが困難であり、モデルの改善を継続中である。

3. 研究実施体制

(1)「東北大学(石田)」グループ

- ① 研究者名:石田 清仁(東北大学工学研究科)
- ② 研究項目
 - ・熱力学データベース、拡散データベース構築及び力学的要素の導入法の開発

(2)「東北大学(安斎)」グループ

- ① 研究者名:安斎 浩一(東北大学工学研究科)
- ② 研究項目
 - ・鉛フリーはんだ合金の凝固解析

(3)「東北大学(小池)」グループ

- ① 研究者名:小池 淳一(東北大学工学研究科)
- ② 研究項目
 - ・無鉛はんだ合金の強度・変形シミュレーション

(4)「東北大学(寺田)」グループ

- ① 研究者名:寺田 賢二郎(東北大学工学研究科)

② 研究項目

- ・均質化法による鉄鋼材料の機械的性質の予測シミュレーションの開発

(5)「東北大学(及川)」グループ

① 研究者名:及川 勝成(東北大学工学研究科)

② 研究項目

- ・熱力学データベース構築, 強磁性形状記憶合金のシミュレーション

(6)「(独)物質・材料研究機構」グループ

① 研究者名:小野寺 秀博((独)物質・材料研究機構材料信頼性センター)

② 研究項目

(1) Phase-field 法による組織形成過程のモデル化及び組織・特性予測

- ・エレクトロニクス実装における材料接合技術シミュレーション
- ・磁気記録媒体、ナノ軟磁性材料及び強磁性形状記憶合金のシミュレーション
- ・鉄鋼材料の材質予測シミュレーション
- ・組織・特性統合化システム構築

(2) 合金組成自動探索システムの開発

(7)「九州工業大学」グループ

① 研究者名:長谷部 光弘(九州工業大学工学部)

② 研究項目

- ・マイクロアロイ鋼および軟磁性材料の熱力学パラメータの評価
- ・燐化物およびホウ化物の熱力学量の第一原理計算
- ・CALPHAD 法を用いたアモルファス形成能の評価

(8)「(株)豊田中央研究所」グループ

① 研究者名:中西 広吉((株)豊田中央研究所)

② 研究項目

- ・鉄鋼の相変態シミュレーション

(9)「JFEスチール(株)」グループ

① 研究者名:長滝 康伸(JFE スチール(株)スチール研究所)

② 研究項目

- ・Phase Field 法を用いた鋼の炭化物の組織形成に関するシミュレーション技術の確立

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

<「東北大学(石田)」グループ>

1. H. Morito, A. Fujita, K. Oikawa and K. Ishida, "Stress-assisted magnetic-field-induced strain in Ni-Fe-Ga-Co ferromagnetic shape memory alloys", Applied Physics Letters 90, 062505-1-062505-3, (2007)
2. P. J. Brown, A. P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, M. Matsumoto, H. Morito, K.-U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf and K. R. A. Ziebeck, "Magnetic shape memory behaviour", J. of Magnetism & Magnetic Materials 310, 2755-2760 (2007).
3. T. Yasuda, T. Kanomata, T. Saito, H. Yosida, H. Nishihara, R. Kainuma, K. Oikawa, K. Ishida, K.-U. Neumann and K. R. A. Ziebeck, "Pressure effect on transformation temperatures of ferromagnetic shape memory alloy $\text{Ni}_{50}\text{-Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ ", J. of Magnetism & Magnetic Materials 310, 2770-2772 (2007).
4. K. Koyama, T. Igarashi, H. Okada, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa and K. Ishida, "Magnetic and thermoelectric properties of $\text{Ni}_{50}\text{-Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ in high-magnetic fields", J. of Magnetism & Magnetic Materials 310, e994-e995 (2007).
5. R. Kainuma and K. Ishida, "Reactive Diffusion between Solid Fe and Liquid Zn at 723K", ISIJ International, 47, No.5, 740-744 (2007).
6. K. Oikawa, T. Omori, Y. Sutou, H. Morito, R. Kainuma and K. Ishida, "Phase Equilibria and Phase Transition on the Ni-Fe-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy System", Metall. Mater. Trans. A, 38A, 767-776 (2007).
7. W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa and K. Ishida, "Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys", Metall. Mater. Trans. A, 38A, 759-766 (2007).
8. H. Ishikawa, Y. Sutou, T. Omori, K. Oikawa, A. Yoshikawa, R. Y. Umetsu, R. Kainuma and K. Ishida, "Pd-In-Fe shape memory alloy", Appl. Phys. Lett., 90, 261906-1-3 (2007).
9. J.J. Wang, B.L. Wu, Z.W. Huang, T. Cui, Y.D. Wang, R. Kainuma and K. Ishida, "Stress-Induced Lattice Transit Behavior in a Cold-Rolled Cu-Al-Mn Two-Way Shape Memory Alloy", Mater. Sci. Forum, Vols. 561-565, 1445-1449 (2007)
10. C.P.Wang, X.J.Liu, R.P.Shi, C.Shen, Y. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, "Design and formation mechanism of self-organized core/shell structure composite powder in immiscible liquid system", Appl. Phys. Lett., 91, 141904-1-3 (2007).
11. Y. Yamada, Y. Takaku, Y. Yagi, I Nakagawa, T. Atsumi, M. Shirai, I. Ohnuma and K. Ishida, "Reliability of wire-bonding and solder joint for high temperature operation of power semiconductor device", Microelectronics Reliability 47, 2147-2151 (2007).

12. H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida and R. Kainuma, "Control of Phase Transformation Temperatures by Substitutes in Ni-Fe-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys", *Materials Transactions*, 48, 2847-2850 (2007).
13. T. Omori, N. Koeda, Y. Sutou, R. Kainuma and K. Ishida, "Superplasticity of Cu-Al-Mn-Ni Shape Memory Alloy", *Materials Transactions*, 48, 2914-2918 (2007).
14. Z. Moser, W. Gasior, K. Bukat, J. Pstrus, R. Kisiel, J. Sitek, K. Ishida and I. Ohnuma, "Pb-Free Solders: Part III. Wettability Testing of Sn-Ag-Cu-Bi Alloys with Sb Additions", *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 28, 433-438 (2007).
15. C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, "Thermodynamic assessments of the Cu-Mn-X (X: Fe, Co) systems", *J. Alloys and Compounds* 438, 129-141 (2007).
16. X. J. Liu, C. P. Wang, F. Gao, I. Ohnuma and K. Ishida, "Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Sn-Ag-Cu-Ni-Au System", *J. Electronic Materials*, 36, 1429-1441 (2007).
17. R. Ducher, R. Kainuma and K. Ishida, "Phase equilibria and stability of B2 and L21 ordered phases in the Co-Fe-Ga Heusler alloy system", *J. Alloys and Compounds*, 437, 93-101 (2007)
18. X. J. Liu, F. Gao, C. P. Wang and K. Ishida, "Thermodynamic Assessment of the Ag-Ni Binary and Ag-Cu-Ni Ternary Systems", *J. Electronic Materials*, 37, 210-217 (2008).
19. R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, K. Ishida, K. Fukamichi and A. Sakuma, "Magnetic properties, phase stability, electronic structure, and half-metallicity of L21-type $\text{Co}_2(\text{V}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ga}$ Heusler alloys", *Phys. Review B* 77, 104422 (2008).

<「東北大学(寺田)」グループ>

1. 渡邊育夢, 寺田賢二郎, Eduardo Alberto de Souza Neto, Djordje Peric, "多結晶金属のマルチスケール解析によるマクロ材料特性評価における有限要素の性能", *応用力学論文集*, 土木学会, Vol. 10, 167-174, (2007).
2. 渡邊育夢, 寺田賢二郎, 秋山雅義, "結晶塑性・損傷マルチスケール解析による多結晶金属の引張強度の結晶粒径への依存性評価", *日本機械学会論文集(A編)*, 74, 739, 412-418, (2007).
3. K. Terada, I. Watanabe, "Computational aspects of tangent moduli tensors in rate-independent crystal elastoplasticity", *Computational Mechanics*, 40, 497-511 (2007).
4. I. Watanabe, K. Terada, E. A. de Souza Neto, D.e Peric, "Characterization of macroscopic tensile strength of polycrystalline metals with two-scale finite element analysis", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56, 3, 1105-1125 (2007).

<「(独)物質・材料研究機構」グループ>

1. T. Koyama and H. Onodera, "Phase-Field Simulation of γ' ($D0_{22}$) Precipitation in Ni Base Superalloys", Materials Science Forum, Vol.561-565, 2287-2292 (2007).
2. T. Koyama and H. Onodera, "Phase-field Modeling of the Microstructure Evolutions in Fe-Cu base Alloys", Materials Science Forum, Vol.539-543, 2383-2388 (2007).
3. T. Abe, M. Shimono, M. Ode, H. Onodera, "Estimation of the glass forming ability of the Ni-Zr and the Cu-Zr alloys", J. of alloys and compounds, Vol.434-435, 152-155 (2007).
4. Y. Mitarai, T. Aoyagi, K. Nishida, H. Aoki, T. Abe, H. Murakami, "Phase equilibria between the B2, L12, and fcc phases in the Ir-Ni-Al system", Intermetallics, Vol.15, 479-488 (2007).
5. Y. Suwa, Y. Saito and H. Onodera, "Three-Dimensional Phase Field Simulation of the Effect of Anisotropy in Grain-Boundary Mobility on Growth Kinetics and Morphology of Grain Structure", Computational Materials Science, Vol.40,40-50. (2007).
6. Y. Suwa, Y. Saito and H. Onodera, "Phase field simulation of stored energy driven interface migration at the recrystallization front", Materials Science and Engineering A, Vol. 457, 132-138 (2007).
7. Y. Suwa, Y. Saito and H. Onodera, "Phase-Field Modeling of Recrystallization - Effects of Second-Phase Particles on the Recrystallization kinetics", Material Science Forum, Vol.558-559, 1189-1194 (2007).
8. Y. Suwa and Y. Saito, "Effect of Mo on Phase Separation in Fe-40 at% Cr Alloys Based on Numerical Solutions of the Cahn Hilliard Equation", Materials Transactions, Vol.48, 1891-1895 (2007).
9. Y. Suwa, Y. Saito and H. Onodera, "Phase-Field Simulation of Abnormal Grain Growth due to Inverse Pinning", Acta Materialia, Vol.55, 6881-6894 (2007).
10. Y. Suwa, Y. Saito and H. Onodera, "Parallel Computer Simulation of Three-Dimensional Grain Growth Using the Multi-Phase-Field Model", Materials Transactions, in press (49-4, 6pages)

<「九州工業大学」グループ>

1. 浮田周佑, 大谷博司, 長谷部光弘, "Ti-H および Zr-H 二元系状態図の熱力学的解析", 日本金属学会誌, 71 No.9, 721-729 (2007).
2. T. Tokunaga, H. Ohtani, and M. Hasebe, "Evaluation of the Glass-Forming Ability of Nb-Ni-Ti-Zr Quaternary Alloys Using the CALPHAD Approach", Mater. Trans., 48 No.7, 1635-1638 (2007).
3. T. Tokunaga, S. Matsumoto, H. Ohtani, and M. Hasebe, "Thermodynamic Analysis of the Phase Equilibria in the Nb-Ni-Zr System", Mater. Trans., 48, No.9, 2263-2271(2007).
4. T. Tokunaga, N. Hanaya, H. Ohtani and M. Hasebe, "Thermodynamic Analysis of the

Fe-Mn-P Ternary Phase Diagram by Combining the First-Principles and CALPHAD Methods”, Materials Science Forum, 561-565, 1899-1902 (2007).

5. S. Ukita, H. Ohtani and M. Hasebe, “Thermodynamic Analysis of the Ti-Zr-H Ternary Phase Diagram”, Advanced Materials Research, 26-28, 989-992(2007).

(2) 特許出願

平成 19 年度国内特許出願件数： 9 件 (CREST 研究期間累積件数： 25 件)