# 連携記事

## 多孔質化によって創られる材料機能

-一方向気孔を有するポーラス金属-

Material Functional Properties Created through Pores Formation

- Lotus-type Porous Metals -

中嶋英雄

大阪大学 産業科学研究所

教授

Hideo Nakajima

9

## **1)** はじめに

自然界には、多孔質でありながら材料として優れたものがたくさん存在する。樹木や竹はしなやかさや強度を兼ね備え、骨も多孔質化による軽量化と強度保持をうまく利用した材料である。最近、ポーラス材料の研究が活発に行われるようになって来たが、生体材料はポーラス材料の宝庫で、学ぶべきところがたくさんある¹¹。ところで、従来の発泡金属や焼結金属などのポーラス金属は気孔が等方的で球状であるために応力を負荷した時に気孔周辺に応力集中が生じて材料は脆弱なものとなってしまう。それに対し、ここで取り挙げる一方向に気孔を有するロータス型ポーラス金属(以下、ロータス金属と言う)は気孔の成長方向には応力集中が起こらないために優れた強度特性を持つ材料として注目されている2-5。ここでは、一方向に気孔を有するロータス金属の製法および多孔質化によって創られる材料機能特性に関する最近の研究の動向を紹介する。

# 2

### 高圧ガスを用いた ロータス金属の作製法

図1には、二酸化炭素を溶かした水を下から上方に凝固させた氷の断面写真である<sup>6</sup>。二酸化炭素は水に溶けるが、氷には溶けないので溶けない二酸化炭素が氷から吐き出されて気孔が形成される。同様に、ロータス型ポーラス金属は、溶融金属におけるガス原子の溶解度が大きく、その固体金属中での固溶度が小さい場合、凝固時に固溶しきれないガス原子が気孔を形成することを利用して作製される。水素ガスを用いて鉄、ニッケル、銅、マグネシウム、アルミニウムなどの多くの金属とそれらの合金を、窒素、酸素ガスを用いてそれぞれ鉄、銀などをポーラス化することができる。このようなロータス金属の作製方法には3つの方法が挙げられる<sup>2-5)</sup>。

### 2.1 鋳型鋳造法

図2に、鋳型鋳造法によるロータス金属の作製装置を示した。数十気圧に耐える高圧容器の中に溶解部と凝固部が設けてあり、坩堝に金属素材を充填した後、高周波加熱によって金属を溶解し、所定の圧力のガス中で溶融金属中にガスを溶解させる。底面部を水冷チラーによって冷却した銅盤を有する鋳型の中に鋳込んで下方から上方への一方向凝固をさせると気孔が上に伸びたロータス金属を作製することができる。



図1 二酸化炭素ガス気孔を有するポーラス氷の

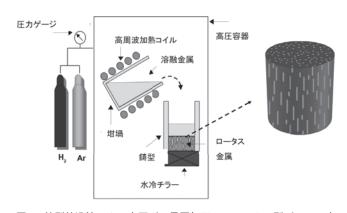


図2 鋳型鋳造法による高圧ガス雰囲気下でのロータス型ポーラス金 属の作製原理

鋳型の一端を冷却しつつ一方向凝固を行わせるので、本製法 による長尺のロータス金属の作製には限界があるという欠点 がある。

### 2.2 連続帯溶融法

図3 (a) に示すように、鋳型鋳造法によって熱伝導率の高い銅やマグネシウムでは、均一な気孔サイズ、気孔率をもつロータス金属を作製することができるが、熱伝導率の低い金属の場合(b)、冷却部に近い部分では、凝固速度が遅くなるため、上部で気孔の粗大化が起こり、均一な気孔サイズや気孔率をもつロータス金属を作製することができなかったっ。この難点を克服するために、「連続帯溶融法」が開発された(図4(a)参照)8。高圧ガスの下で金属ロッドを高周波加熱コイルで部分的に溶解させ、その溶融部に雰囲気からガスを吸収させ連続的に移動させることにより、一定の凝固速度で均一な気孔サイズと気孔率をもつロータス金属を作製することができる。このようにして作製された長尺のロータスステンレス鋼の縦および横断面写真を図4(b)に示した。どこをとっても気孔サイズや気孔率がほぼ均一である。

本製法によって、ステンレス鋼や金属間化合物などの熱伝 導率の低い材料でも均一な気孔径や気孔率を有するロータ ス金属を作製することができる。しかしながら、溶融部は表 面張力によって保持されるため、直径十数mmのロッドや 25mm幅程度の板材に限定されてしまう。

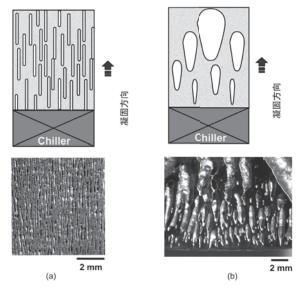
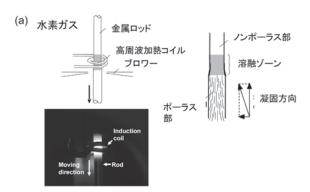


図3 熱伝導度の違いによる一方向性気孔の成長過程

- (a) 熱伝導度の高い金属の気孔の成長形態とロータス銅の凝固 方向に平行な断面写真
- (b) 熱伝導度の低い金属の気孔の成長形態とロータスステンレス鋼の凝固方向に平行な断面写真

### 2.3 連続鋳造法

鋳型鋳造法や連続帯溶融法では、作製されるロータス金属のサイズに制限があった。実用量産化のためには均一な気孔サイズや気孔率を有する大きなロータス金属を作製しなければならない。そこで、連続鋳造法を考案した<sup>9)</sup>。既存のノンポーラス金属作製のための連続鋳造法では、凝固収縮により凝固させたインゴットは鋳型内を円滑に移動できるが、ロータス金属の場合には気孔の形成による大きな体積膨張が起こり、凝固させたインゴットを鋳型内に移動させることは困難であると予想された。しかしながら、著者らはこの気孔生成による体積膨張を流動性ある溶湯の方に導くことによりこの問題を解決し、ロータス金属の作製が可能な連続鋳造法を開発した。図5に示したように、連続鋳造装置は加圧容器内に



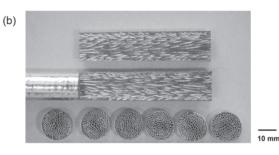


図4 (a) 連続帯溶融法によるロータス金属の作製原理 (b) 連続帯溶融法で作製された長尺のロータスステンレス鋼 ロッド。凝固方向に平行な断面と垂直な断面(輪切り)を 示した

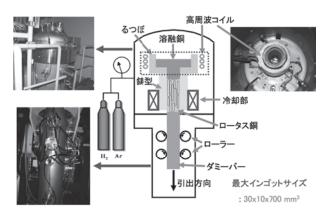


図5 連続鋳造法によるロータス金属の作製装置

設置された加熱溶解部、凝固のための鋳造部および凝固材を 連続的に引き出すための移動機構より構成されている。坩堝 内で高周波加熱により金属素材を溶解し、坩堝底部の孔に設 置した鋳型にあるダミーバーと接触させ、ダミーバーをピン チロールの移動機構で一定速度で連続的に凝固材を引き出す ことができるので、長尺のロータス金属を作製できる。連続 鋳造法によって作製されたロータス銅を図6に示した。

図7にロータス銅の平均気孔径の引出速度依存性を示す。引出速度の増加と共に気孔径は著しく減少する。引出速度を増加させると凝固速度が増大し、過冷却により気孔の核生成サイトが増加するため多数の気孔が微細化すると考えられる<sup>9)</sup>。水素の圧力の増加に伴い気孔径が減少することはボイルの法則によって説明することができる。

# <u>3</u>

### ガス化合物熱分解法を用いた ロータス金属の作製法

これまでに説明した高圧ガスを用いた作製法では、金属中

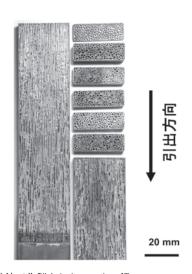


図6 連続鋳造法で作製されたロータス銅 作製条件:水素雰囲気ガス圧力1.0MPa、引出速度10mm min<sup>-1</sup>

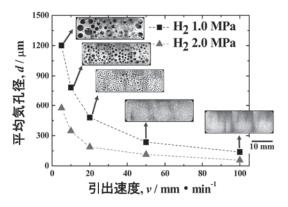


図7 ロータス銅の平均気孔径の引出速度依存性

に水素などのガスを溶解させるために高圧の水素ガス雰囲気 下で金属を溶解、一方向凝固させてロータス金属が作製され てきた。しかしながら、作製の際に、暴爆性の水素ガスを高 圧にて用いなければならないことがロータス金属を実用化 する場合の大きな障害であった。最近、著者のグループでは、 この障害を克服するために高圧の水素ガスを用いずに溶融金 属にガス化合物(ガス元素と金属元素より構成される化合物、 以降、ガス化合物と呼ぶ)を添加するロータス金属の新規な 製法「ガス化合物熱分解法」を開発した10)。図8にガス化合物 熱分解法を用いた鋳型鋳造法によるロータス金属作製装置の 概略図を示した。0.075から0.25gのTiH2粉末ペレットを鋳 型底面にセットし、0.1MPaのアルゴン雰囲気下で銅200gを 高周波加熱により坩堝内で溶解し、底部を水冷した鋳型に鋳 込んで一方向凝固させた。図9には、ロータス銅の凝固方向 に平行および垂直な断面写真を示した。0.1g以上のTiH2を 添加しても気孔率は変化せず約60%で一定であった。0.1gの TiH<sub>2</sub>の添加でも溶融銅中の水素濃度は飽和溶解度を超えて

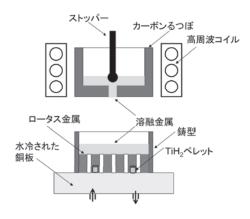


図8 ガス化合物熱分解法を用いた鋳型鋳造型ロータス金属作製装置 の概略図

出典:(株) アグネ技術センター発行 [金属] Vol.80 No.10

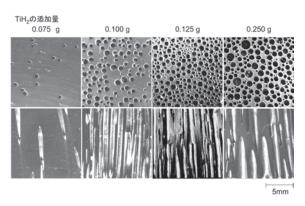


図9 アルゴン0.1MPaの雰囲気下で一方向凝固により作製したロータス銅の凝固方向に垂直(上段)および平行(下段)な断面写真。 チタン水素化物の添加量はそれぞれ0.075g、0.10g、0.125g、0.250gである

出典: (株) アグネ技術センター発行 「金属」 Vol.80 No.10

11

いるので、これ以上ではいくらTiH2量を増加させても気孔率が変化しない。このように、ガス化合物熱分解法は水素化物や窒化物を溶融金属に添加し、鋳型で一方向凝固させるだけでロータス金属を作製することができるので、安価で、安全、簡単な製法である。また、熱分解で生成した金属元素は酸化物微粒子などを生成するので、それが気孔の核生成サイトになり、結果的にはより均一な気孔分布を有するロータス金属を作製することができる。高圧容器の不要な量産化向きの製法である。



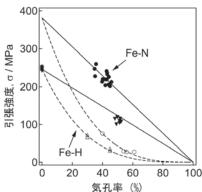
### ロータス金属の機械的性質

### 4.1 ロータス金属の引張強度

これまでに発泡金属や焼結金属のような球状に近い気孔を持つポーラス金属の強度に関する研究は多数行われてきたが、一方向に伸びた気孔を持つロータス金属の強度の研究はほとんど行われてこなかった。図10に示すように、著者らは水素ガスを用いて作製したロータス鉄の引張強度と気孔率の関係を調べた。引張方向が気孔と平行な場合(図10中の▼のプロット)には、引張強度のデータ点は気孔率が100%のときに0MPaを表わす点を通る直上にのっている。このことは試料に応力集中がほとんど起こらず、気孔の存在にかかわらず比強度(単位重量当たりの強度)はノンポーラス鉄のそれと同じであることを表わしている。しかしながら、気孔の成長方向が引張方向と垂直な場合(図10中の△のプロット)の引張強度は、その直線よりかなり低下している<sup>11</sup>。引張強度 σと気孔率pの間には次の関係がある。

$$\sigma = \sigma_0 (1-p)^K$$

ただし、 $\sigma_0$ はノンポーラス材料の引張強度であり、Kは材料内に気孔があるときの応力集中係数である。



- Fe-N (気孔//引張方向) Fe-N (気孔工引張方向)
- ▼ Fe-H (気孔//引張方向)
- △ Fe-H (気孔⊥引張方向)

窒素ガスを用いて作製した ロータス鉄の窒素含有量は 0.0791±0.007wt%であった。

図10 水素あるいは窒素ガスを用いて作製されたロータス鉄の引張 強度の気孔率依存性

ところで、多くの金属は水素ガスを用いてポーラス化できるが、暴爆性、引火性のある水素を用いた製法は量産化には適当ではない。そこで、著者らは安全な窒素を用いてロータス鉄を作製することに成功した<sup>12)</sup>。これには更なる長所があり、窒素で作製したロータス鉄は水素で作製した場合より格段に強度が高いことを見出した。図10には窒素ガスで作製したロータス鉄の引張強度の測定結果も併せて示した。窒素で作製したロータス鉄では、気孔率が40~50%でもノンポーラス鉄と同等の強度を示すという興味深い結果が得られた。つまり、「鉄より半分軽くても強度は鉄と変わらない」という結果で、これは微量に固溶した窒素原子による固溶強化のためであると考えられる。

### 4.2 AE法を利用したロータス金属の引張変形挙動の解析

これまでの研究においてロータス金属の引張変形においては、気孔近傍の応力集中の異方性によって最大引張強度の異方性が生じることが示されている<sup>11)</sup>。しかしながら、応力集中と変形挙動との間の詳細な相関関係はこれまでに明らかにされていない。著者らは、引張変形過程においてクラックが発生する可能性に着目し、変形過程でのクラックの発生を検出することが可能なAE法(Acoustic emission)を用いてロータス銅の引張変形挙動の解析を行った<sup>13)</sup>。ここで、材料の変形時に発生した弾性波を検出する方法をAE法といい、クラックの発生によって発生する弾性波は突発型のAE信号として検出される。

引張試験においては、試験片に直接AEセンサーを取り付けて、気孔の長手方向に平行および垂直な方向に対して試験を行った。図11に気孔の長手方向に(a)平行および(b)垂直な方向に引張った時の応力ーひずみ曲線と、それぞれのひずみ量で発生した突発型AE信号の振幅の大きさを示す。ここで、引張試験に用いた試験片の気孔率は、気孔に平行および垂直な方向の試験では、それぞれ45.1%および44.2%である。応力ーひずみ曲線より、気孔に平行な方向の引張強度(ピーク応力)および破断までの伸び値は、垂直な方向における引張強度および伸び値よりも大きいことがわかる。

平行および垂直な方向の引張変形に共通して、弾性域においてはAE信号が検出されていない。しかしながら、両方向の引張変形において、降伏点以降から破断に至るまでの間で多数の突発型AE信号が検出された。つまり、AE信号の発生の有無は気孔の方向には依存しない。ここで、ノンポーラス銅の引張変形では突発型AE信号が検出されないことを考慮すると <sup>13)</sup>、ロータス銅における突発型AE信号の発生は、ポーラス化に起因したクラックの発生によるものであると考えることができる。

図12に気孔に平行および垂直な方向の引張変形過程で検

出されたAE信号(事象)の総数を示す。気孔に垂直な方向の変形過程で検出されたAE事象総数のひずみの変化に対する傾きは、平行な方向にて検出されたAE事象総数の傾きよりも大きい。これは、垂直方向の変形において単位ひずみ当たりに検出されるAE信号の数が、平行方向の変形において検出されるクラックの数よりも多いことを意味する。つまり、垂直方向の変形においてよりクラックが発生し易いことを意味する。

変形過程で発生するクラックがピーク応力および破断までの伸び値の異方性に及ぼす影響を調べるため、ピーク応力の前後において変形後の試験片表面を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した。図13に気孔に平行な方向の引張変形における応力—ひずみ曲線のピーク応力の(a)前および(b)後でのSEMによる試験片表面の観察写真を示す。ピーク応力の前において、矢印で示すように進展方向が引張方向に垂

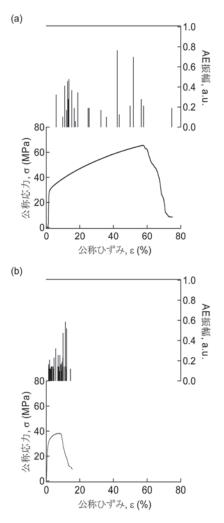


図11 ロータス銅の気孔に(a) 平行および(b) 垂直な方向の引張変形過程で検出された突発型AE信号の振幅とそれぞれに対応した応カーひずみ曲線

出典:(株) アグネ技術センター発行 「金属」 Vol.80 No.10

直なクラックが発生している。発生したクラックは (b) に示すようにピーク応力以降では急速に成長および連結しており、その結果、試験片は最終的に破断する。クラックの成長および連結は応力値を減少させるので、クラックの成長および連結によって、応力一ひずみ曲線のピーク応力が現れることがわかる。また、クラックの成長および連結によって試験片が破断することから、クラックが成長および連結し易い場

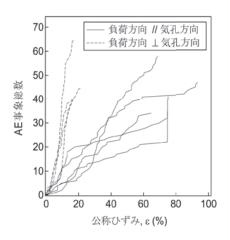


図12 気孔に平行および垂直な方向の引張変形過程で検出されたAE 信号(事象)の総数(複数の試験片の情報が示されている。) 出典:(株)アグネ技術センター発行「金属」Vol.80 No.10

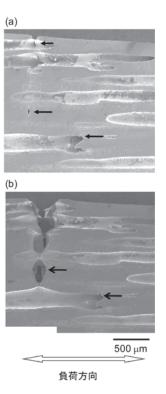


図13 気孔に平行な方向の引張変形における応力ーひずみ曲線の ピーク応力の(a) 前および(b) 後でのSEMによる試験片表面 の観察写真

出典:(株) アグネ技術センター発行「金属」 Vol.80 No.10

合、破断までの伸び値が小さくなることがわかる。

気孔に平行な方向の引張変形と同様に、気孔に垂直な方向の引張変形においても、ピーク応力前に発生したクラックは、ピーク応力近傍で急速に成長および連結を行い、その結果、試験片は破断する。ここで、AE事象総数の結果から、気孔に垂直な方向の引張変形では平行な方向の引張変形と比較して、クラックが発生し易いことが明らかとなっている。このことを考慮すると、クラックが発生し易い垂直方向においては、小さな応力負荷でクラックの成長および連結が起こるため、ピーク応力および伸び値が小さくなると考えられる。このことは、クラックの発生のし易さの異方性によってピーク応力および伸び値の異方性が引き起こされていることを意味する。以上から、気孔近傍での応力集中および応力の多軸性の異方性によって、クラックの発生し易さの異方性が引き起こされていると考えられる。

#### 4.3 高ひずみ速度での圧縮変形挙動

ロータス金属は他のポーラス金属と比較して高い比強度を示すことから、衝撃吸収エネルギーにおいても優れた特性を示すことが予想される。しかしながら、ロータス金属の衝撃エネルギー吸収特性、つまり気孔の方向性が高速変形時の圧縮変形挙動およびエネルギー吸収特性に与える影響に対してこれまでに明らかにされていない。

そこで、著者らはロータス鉄をモデル材として用い、高ひずみ速度( $\sim 10^3\,\mathrm{s}^{-1}$ )、中ひずみ速度( $\sim 10^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$ )および低ひずみ速度( $\sim 10^{-4}\,\mathrm{s}^{-1}$ )での圧縮試験を気孔に平行および垂直な方向に対して行い、ひずみ速度および一方性気孔が圧縮変形および吸収エネルー量に及ぼす影響を調べた $^{14}$ )。

ロータス純鉄の円柱状の試験片に対して、ホプキンソンプレッシャーバー法を用いて、高ひずみ速度 (1.4~3.1×10³s⁻¹)での圧縮試験を行った。ここで、高ひずみ速度での圧縮応力ーひずみ曲線を測定したホプキンソンプレッシャーバー法について簡単に説明する。図14に示すようにロータス鉄試料を入力棒および出力棒の間に挟み、エアコンプレッサーから開放された圧縮空気によって打ち出した打ち出し棒を、入力棒に衝突させる。衝突によって発生した応力波が入力棒を伝

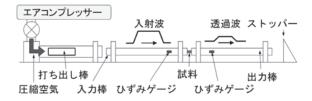
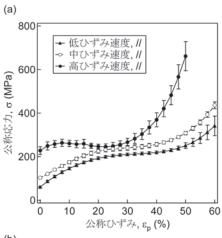


図14 高ひずみ速度での圧縮試験に用いたホプキンソンプレッシャー バー法の概略図

出典: (株) アグネ技術センター発行 「金属」 Vol.80 No.10

わって、試料に伝播することによって試料に高ひずみ速度での圧縮変形が加えられる。入力棒および出力棒に貼り付けたひずみゲージにより応力波の振幅の時間変化を測定することによって、試料に加わる応力、ひずみおよびひずみ速度が求められる。また、ひずみ速度が圧縮変形挙動に与える影響を調べるため、高ひずみ速度での圧縮試験に加えて、万能試験機を用いて、中ひずみ速度( $2.8 \times 10^{-1} \, \mathrm{s}^{-1}$ )および低ひずみ速度  $(2.8 \times 10^{-4} \, \mathrm{s}^{-1})$  での圧縮試験を行った。

図15に低ひずみ速度、中ひずみ速度、高ひずみ速度での圧縮試験によって得られたロータス鉄の気孔に(a) 平行および(b) 垂直な方向における公称応力ー塑性ひずみ曲線を示す。ここで、プロットは4回以上の実験の平均値、エラーバーは標準偏差を示す。気孔に平行および垂直な方向において、変形抵抗はひずみ速度の増加に伴って増加することがわかる。これは、鉄母材の変形抵抗がひずみ速度に依存して増加するためである。気孔に平行な方向の低および中ひずみ速度での圧縮では、全てのひずみの範囲で、変形抵抗は単調に増加す



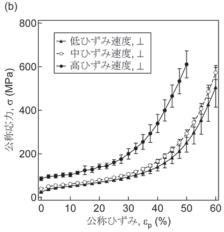


図15 低ひずみ速度、中ひずみ速度、高ひずみ速度での圧縮試験に よって得られたロータス鉄の気孔に(a)平行および(b)垂 直な方向における応力ーひずみ曲線。用いた試料の気孔率は 47.9~49.7%である

出典:(株) アグネ技術センター発行「金属」 Vol.80 No.10

る。一方、高ひずみ速度での平行方向の圧縮では、塑性ひずみが15.0~22.5%の領域で、変形抵抗がひずみの増加に伴って減少する。これによって、応力値がほぼ一定の値で変形が進行するプラトー領域が現れる。一方、気孔に垂直な方向の圧縮ではすべてのひずみ速度において、ひずみの増加に伴って応力値が単調に増加し、プラトー領域は出現しない。このことから、プラトー領域の出現は気孔の方向性に起因していることがわかる。このプラトー領域が発生する原因として、気孔に平行な方向の圧縮では座屈変形が起こり易いことが挙げられるが、プラトー領域が発現する詳細なメカニズムの解明には今後より詳細な研究が必要である。

図16に高ひずみ速度圧縮試験により得られたロータス鉄の気孔に平行 (//) および垂直 ( $\bot$ ) な方向の吸収エネルギー効率  $\eta$  および単位重量当たりの吸収エネルギー Wを示す。また、比較のため、様々なポーラスアルミニウムの  $\eta$  および単位重量当たりのWを示す  $^{14}$  。ポーラス鉄のWは、ポーラスアルミニウムのWよりも大きく、特に気孔に平行な方向においては、WがポーラスアルミニウムのWよりも4倍程度大きい。また、気孔に平行な方向の  $\eta$  は、ポーラスアルミニウムの $\eta$  と同等であり、ポーラス鉄は従来のポーラスアルミニウムと比較して優れたW特性を示すことがわかる。

## 5、ロータス金属の吸音特性

現在実用化されている吸音材にはグラスウールや発泡アルミニウムなどがあるが、それらはいずれも十分な強度を保持していない。吸音材に軽量性のほかに強度が付与されるならば、用途はさらに拡大するものと期待される。Xieらによってある程度の強度を有するロータス金属は優れた吸音性を

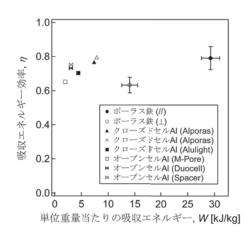


図16 高ひずみ速度圧縮試験により得られたロータス鉄の気孔に平行( $\parallel$ ) および垂直( $\perp$ ) な方向の吸収エネルギー効率( $\eta$ ) および単位重量当たりの吸収エネルギー(W)。比較のためにポーラスアルミニウムのデータも示した

出典:(株) アグネ技術センター発行「金属」Vol.80 No.10

示すことが明らかにされた<sup>15</sup>。図17に示すような定常法によって開放気孔をもつロータス銅の吸音率  $\alpha_0$ が測定された。単一周波数の音が音響管の右端のスピーカーから発せられると入射音波と反射音波との干渉によって定常波が引き起こされ、これを測定することによって  $\alpha_0$ を求めることができる。125Hzから4kHzの周波数の範囲でロータス銅の気孔径、気孔率および試料の厚さの関数として  $\alpha_0$ を測定した結果、 $\alpha_0$ は気孔径の減少と共に増加し、気孔率の増加と共に増加し、厚さの増加と共に増大することがわかった。ポーラス材料の吸音性には気孔内壁の空気の粘性抵抗が重要な役割を果たしているが、上の結果はいずれも気孔内壁の面積が増大すると吸音性が増えることを示している。すなわち、微細気孔内の音が伝播するときに振動が熱エネルギーに変換されることによって吸音が生じる。

図18には、材料の厚さ20mmの3種の異なる吸音材の吸音特性を示した。閉鎖気孔を有する発泡アルミ自体は吸音性を示さないので、発泡アルミニウムの壁にクラックを生じさせて気孔同士が空間的に連結するように圧延加工を施さなければならない。気孔率も違うので、3者を直接比較することはできないが、ロータス金属は気孔率が低くても市販吸音材と同等の吸音特性を有していることがわかった。

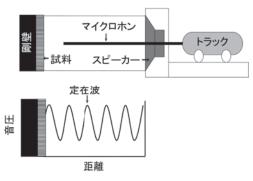


図17 吸音率測定装置の模式図

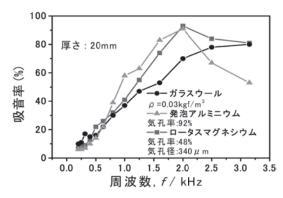


図18 厚さ20mmの3種類の材料の吸音率の周波数依存性



本稿では、多くの多孔質金属の気孔形状が等方的で球状であるのに対し、円柱状の一方向性の気孔を有するロータス型ポーラス金属の製法に関する開発の経緯と技術的課題、およびロータス金属の機械的性質や吸音特性の最近の研究のトピックスを紹介した。ロータス金属の物性の特徴は気孔の方向に依存した異方性のあることで、紙面の関係で取り扱えなかったが、その他の弾性、内部摩擦、圧縮強度、曲げ強度、疲労特性、熱伝導性、電気伝導性、磁気的特性、腐食性、溶接接合性、生体適合性なども異方性が見出されている。さらに、この一方向性気孔を利用して、ヒートシンクなどの冷却板、軸受けなどの機械部品、工作機械の移動体や自動車などの軽量部材、輸送機器の衝撃吸収材、スポーツ用品、人工骨・人工歯根などへの実用化応用展開がなされようとしている。ロータス金属はグリーンイノベーションを目指した有望な機能材料として今後の発展が益々期待されている。

この記事は日本金属学会会報「まてりあ」に掲載された記事(文献4)をもとに作成しました。

### 参考文献

- 1) L.J.Gibson, M.F.Ashby and B.A.Harley: Cellular Materials in Nature and Medicine, Cambridge University Press, Cambridge, (2010)
- 2) H.Nakajima: Prog.Mater.Sci.,52 (2007), 1091.

- 3) V.Shapovalov: MRS Bull.,XIX (1994), 24.
- 4) 中嶋英雄, 多根正和, 玄丞均, 鈴木進補: まてりあ, 47 (2008), 196.
- 5) H.Nakajima: Proc.Jpn.Acad.,Ser.B,86 (2010), 884.
- 6) B.Chalmers: Sci.American, 200 (1959), 114.
- 7) T.Ikeda, M.Tsukamoto and H.Nakajima: Mater. Trans.,43 (2002), 2678.
- 8) T.Ikeda, T.Aoki and H.Nakajima: Metall.Mater.Trans. A.36A (2005), 77.
- 9) J.S.Park, S.K.Hyun, S.Suzuki and H.Nakajima: Acta Mater.,55 (2007), 5646.
- 10) H.Nakajima and T.Ide: Metall.Mater.Trans.A,39A (2008), 390.
- 11) S.K.Hyun, K.Murakami and H.Nakajima: Mater.Sci. Eng.,A299 (2001), 241.
- 12) S.K.Hyun, T.Ikeda and H.Nakajima: Sci.Tech.Adv. Mater.,5 (2004), 201.
- 13) M.Tane, R.Okamoto and H.Nakajima: J.Mater.Res.,25 (2010), 1975.
- 14) M.Tane, T.Kawashima, H.Yamada, K.Horikawa, H.Kobayashi and H.Nakajima: J.Mater.Res.,25 (2010), 1179.
- 15) Z.K.Xie, T.Ikeda, Y.Okuda and H.Nakajima: Mater.Sci. Eng., A386 (2004), 390.

(2011年6月28日受付)