



# 二次加工による機能性ガスアトマイズ合金粉末の特性向上研究

Performance improvement of gas-atomized functional alloy powder by post-atomized processing

柳本 勝\*

Katsu Yanagimoto

Synopsis: Powder metallurgy process combined with gas atomization is expected to improve the performance of many kinds of functional materials since gas atomized powder has the absolute advantage of higher cooling rate than conventional melting and casting process. Some of the gas atomized functional powder, however, require more performance improvement for the current market applications.

In this paper, two kinds of post-atomized processing were applied for performance improvement of gas-atomized functional alloy powder. One is physical flattening processing for electromagnetic wave absorption powder using an attrition mill, the other is chemical surface treating for hydrogen storage powder using acetic acid solution. Both of post-atomized processing were found to be very effective for their drastic performance change and the key parameters of these processing were clarified.

## 1. 緒言

近年、携帯電話やノートパソコンをはじめとするIT機器の小型化や高度情報化、ハイブリッド車など環境関連製品の高性能化に伴い、それらに使用される機能材料についてもますますの高性能化が求められている。この要求に応えるべく多くの金属系機能材料が研究されているが、工業的にはコストパフォーマンスの向上が重要な課題となっており、材料開発に加えてプロセス開発を含めた総合的なアプローチがなされている。

それら金属系機能材料のうち特に開発要求が高いものとして軟質磁性材料とエネルギー貯蔵材料があげられる。前者は電子機器関連部品やセンサーなど、後者は携帯機器やハイブリッド車用電源、燃料電池用途などに広く利用されており、将来的にも大きな需要が見込めるキーマテリアルであるといえる。しかし、それらの機能材料は求められる特性が材料組成に非常に敏感であったり、金属間化合物などのように加工性に乏しい材料も多く、コストパフォーマンス向上のためには金属材料製造法として一般的に用いられている溶解・鋳造法以外の、それぞれの材料や要求特性に合った新しいプロセスの開発が求められている。

ガスアトマイズ粉末を用いる粉末冶金法 (Fig. 1) は、金属溶湯を不活性ガスなどで噴霧・冷却して製造されたマイクロオーダーの粉末を利用するプロセスである。

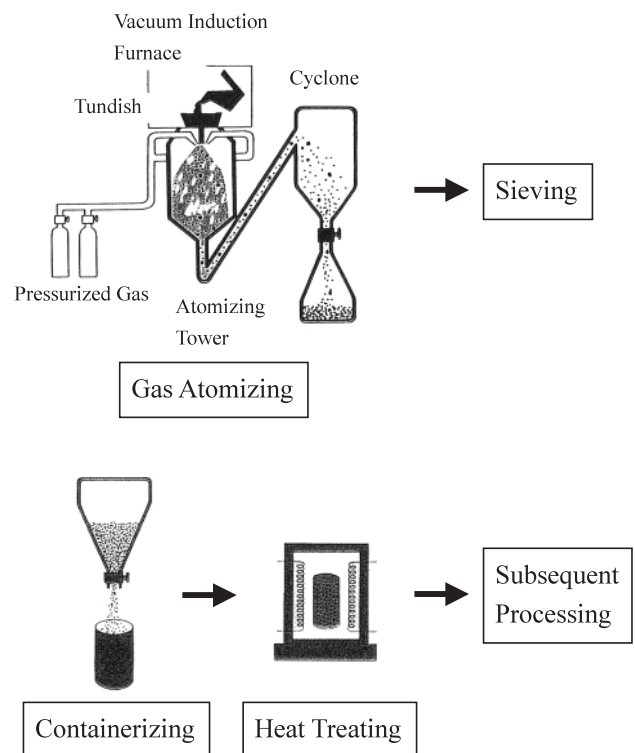


Fig. 1 Typical production process of P/M processed material using gas atomization.

\* 研究・開発センター 機能材料グループ長, 工博

その粉末は従来の溶解・鋳造法によるバルク材に比べて100~1000倍以上の速度で冷却されるため、組織も微細で鋳造材にみられるようなマクロ偏析がほとんどなく、安定した材料物性や加工性が求められる金属系機能材料の製造方法として好ましいプロセスである。また粉末形状で使用するような機能材料については、アトマイズ時のガス種を変えることによる表面性状のコントロールや、表面処理をはじめとする二次加工によってさらなる機能性の向上が期待できる。

本報告では、軟質磁性材料の例として電磁波吸収体用粉末を、エネルギー貯蔵材料の例として水素吸蔵合金粉末を対象とし、ガスアトマイズ粉末に二次加工を施すことによる機能性向上について報告する。

## 2. 電磁波吸収体用粉末の開発

### 2-1 背景

情報機器や無線LANシステムの高速化、大容量通信化の要求が高まるに伴って、1GHz以上の高周波で動作する機器が増加すると共に電磁波による機器の誤作動や健康への悪影響などの電磁波障害が問題となっている<sup>1)</sup>。電磁波障害を回避する方法として、電磁波シールドと電磁波吸収がある。前者は金属板など電磁波を反射して電磁波の侵入を防ぐものであるが、それ自身が二次的な電磁波発生源になる恐れがある。一方、後者は電磁波を熱エネルギーに変換して吸収するもので、反射による二次障害を防ぐ意味からも好ましい方法といえる<sup>2-4)</sup>。

電磁波吸収体はゴムや発泡体中に誘電体や磁性体を混合したもので、混合する吸収体用材料として軟磁性材料であるフェライトや誘電材料であるカーボン系材料が最も一般的である。しかし軟磁性材料としてのフェライトは飽和磁束密度が小さいためにGHz領域では十分な吸収特性が発揮できず、より飽和磁束密度が高い金属系材料を使用した吸収体が注目されている<sup>5,6)</sup>。さらに近年、金属系材料を扁平することによりスヌークの限界を越えた高周波領域で吸収特性が発揮できることが明らかになり、電磁波吸収体用金属系材料の市場が広がりつつある<sup>7)</sup>。

電磁波吸収材の吸収性能は複素透磁率である $\mu''$ の大きさで決定される。 $\mu''$ とはFig.2に示す通り $\mu'$ で表される磁場の変化に対して $90^\circ$ の位相差をもって追従する透磁率で、磁気損失の大きさを示す指標と定義され、 $\mu''$ が大きいほど電磁波吸収特性は大きくなる。 $\mu''$ の値や周波数特性は金属粉末の体積率や粉末の形状（アスペクト比：粉末の長軸長さ/粉末の厚さ）などの条件に左右されることが報告されている<sup>8,9)</sup>。しかしそれらの報告は特定の合金を扁平化した後の吸収特性が議論されているものがほとんどで、合金組成による扁平挙動の差異と吸収特性との関係について調査した報告はほとんどない。そこで本研究では4種類の典型的な軟磁性材料合金粉末を扁平化して、合金の

機械特性と扁平挙動との関係や扁平粉末を使用した電磁波吸収体の吸収特性との関係を検討することを目的とした。

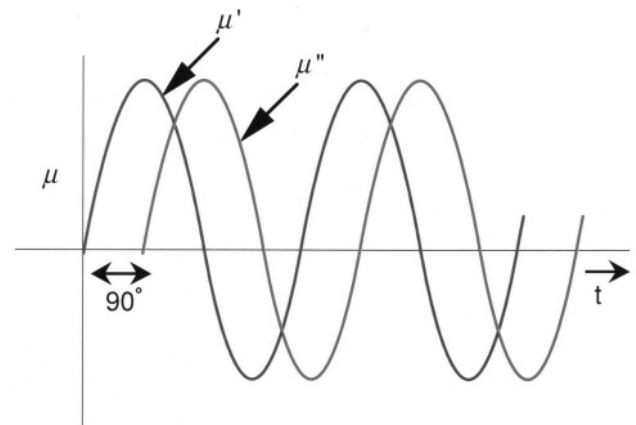


Fig.2 Definition of  $\mu''$

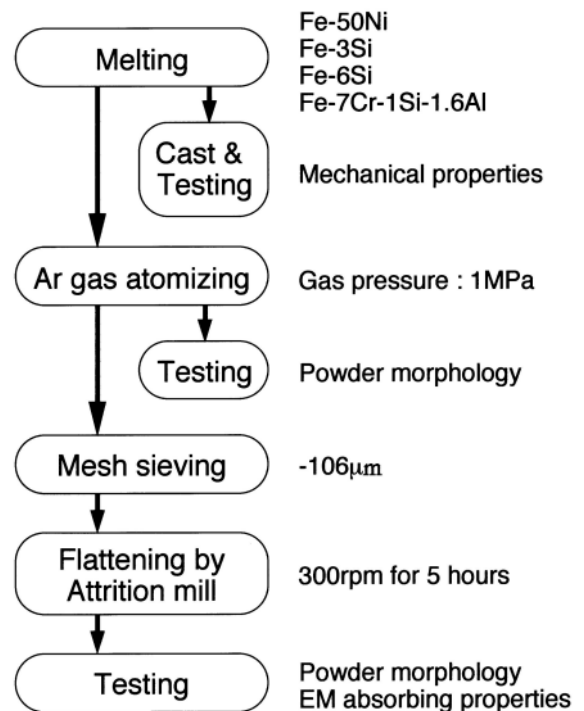


Fig.3 Experimental procedures.

### 2-2 実験方法

Fig.3に実験手順を示す。供試材成分として代表的な軟磁性材料3成分（Fe-3Si、Fe-6Si、Fe-50Ni）と軟磁性ステンレス成分（Fe-7Cr-1Si-1.6Al、以下SMSS）を選び、30kg真空誘導溶解炉で溶解した後Arガスアトマイズによって粉末を作製した。また各合金成分の機械的特性測定について、鋳造材の硬さ測定と引張試験により評価した。得られた粉末は106 $\mu$ mで分級した後、粉末2kgに対し直

径5mmの鋼球を90kg挿入したアトリションミルにイオン交換水を満たし、予備実験で求めた扁平化挙動が飽和する条件（アジテータ回転数：300rpm、処理時間：18ks）にて扁平化処理を実施した。

扁平粉末の平均粒径はレーザー回折法で測定し、アスペクト比は粉末をSi樹脂で固定、研磨した後、顕微鏡観察によって各粉末の断面長さとの厚みの比の平均を算出して求めた。

電磁波吸収体は扁平粉末80mass%とSiゴム20mass%を混合し、343Kで1mmの厚さにシート状に圧延して作製した。得られた吸収体シートを外径7mm/内径3mmのドーナツ状に型抜きした試料について、ネットワークアナライザーでSパラメーター法によって130MHz～13.4GHzの範囲の複素透磁率 $\mu''$ を測定した。

## 2-3 実験結果

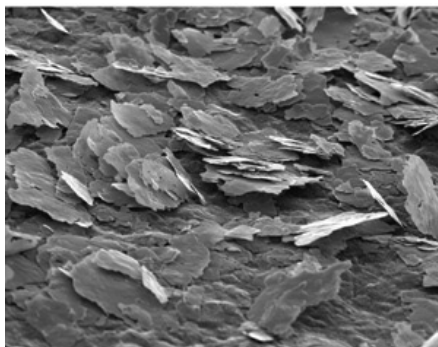
### 2-3-1 扁平挙動

扁平後の各粉末の外観SEM写真をFig.4に、扁平粉末の平

均粒径とアスペクト比の測定結果をFig.5に示す。最も大きいアスペクト比が得られたFe-50Niは平均粒径も大きく、Fe-6Siはその逆の結果であった。一方、Fe-3SiとSMSSとを比較するとアスペクト比が大きいFe-3Siの方がSMSSより平均粒径が小さく、前述したアスペクト比と平均粒径との関係が逆転した。

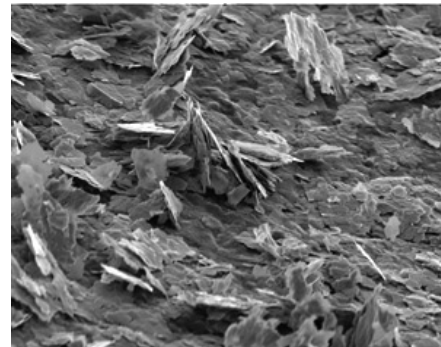
### 2-3-2 合金の機械的性質と扁平挙動について

粉末扁平挙動に及ぼす合金の機械的性質の影響について、合金硬さと扁平後のアスペクト比との関係をFig.6に、引張試験時の伸びと扁平粉末の平均粒径との関係をFig.7に示す。アスペクト比は合金硬さに反比例し、硬さの高い合金粉末ほどアスペクト比は小さくなる傾向がみられた。また扁平後の平均粒径は合金の伸びと相関があり、引張試験時の伸びが大きくなるに従って平均粒径は急激に大きくなることがわかった。



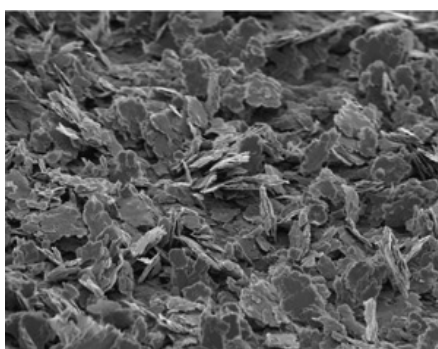
10  $\mu\text{m}$

(a) Fe-50Ni



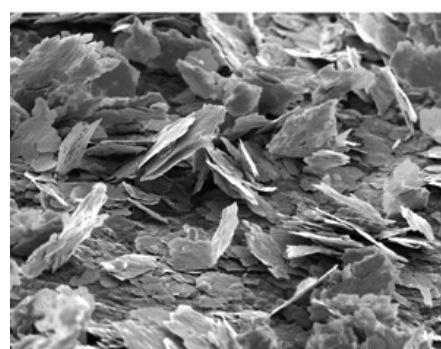
10  $\mu\text{m}$

(b) Fe-3Si



10  $\mu\text{m}$

(c) Fe-6Si



10  $\mu\text{m}$

(d) SMSS

Fig.4 SEM micrograph of flattened powders.

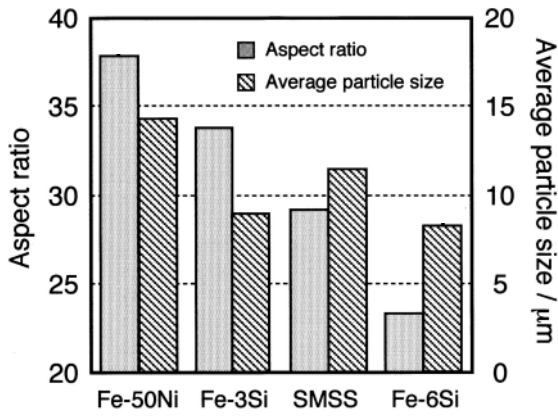


Fig.5 Aspect ratio and average particle size of flattened powders.

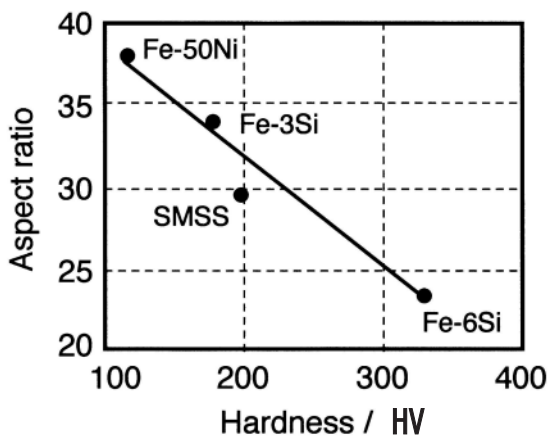


Fig.6 Effect of hardness on aspect ratio of flattened powder.

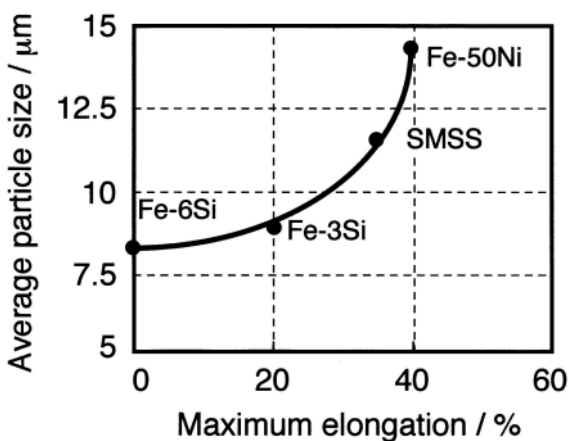


Fig.7 Effect of maximum elongation on average particle size of flattened powder.

2-3-3 電磁波吸収特性 (複素透磁率)

Fig.8に複素透磁率の周波数特性グラフを、グラフから読み取った最大複素透磁率とその時の吸収周波数をTable 1

に示す。最大複素透磁率は粉末のアスペクト比が大きくなるほど高い値を示し (Fig.9)、最大の複素透磁率を示す周波数は粉末の平均粒径が小さくなるに従って高周波側に変化することがわかった (Fig.10)。

Table1. Maximum  $\mu''$  and corresponding frequency for EM absorption using each powder.

Alloy composition	Maximum $\mu''$	Frequency (fp/GHz)
Fe-50Ni	8.8	3.3
Fe-3Si	8.7	5.9
SMSS	7.5	4.8
Fe-6Si	5.7	6.0

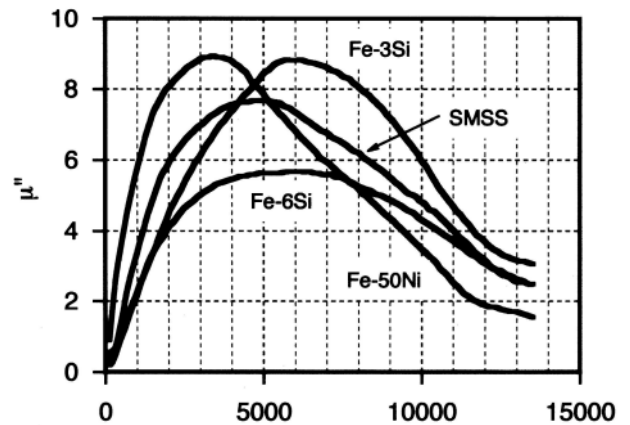


Fig.8 EM absorbing curves using flattened powders.

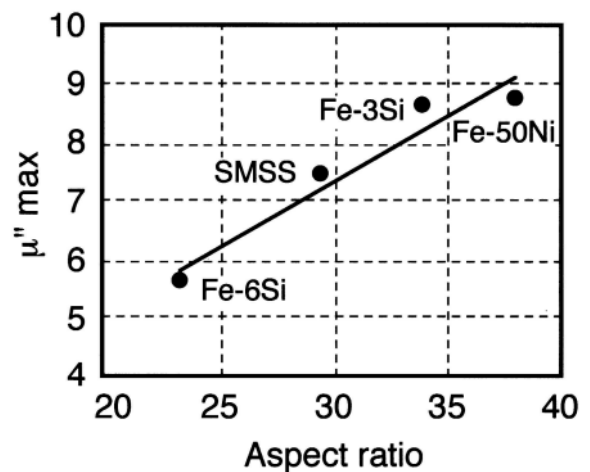


Fig.9 Relationship between powder aspect ratio and maximum  $\mu''$

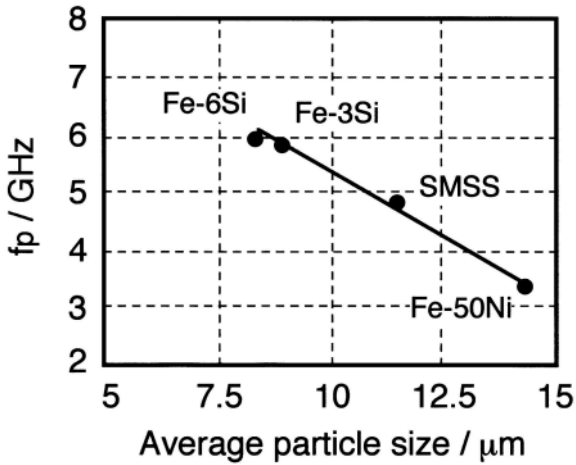


Fig.10 Relationship between average particle size and frequency of maximum  $\mu''$ .

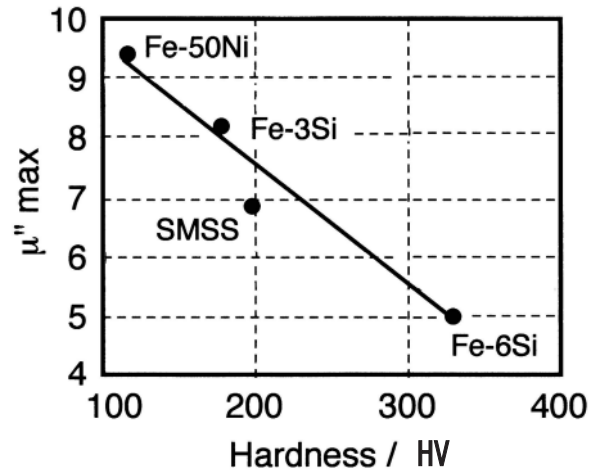


Fig.11 Relationship between alloy hardness and maximum  $\mu''$ .

#### 2-4 考察

アトリションミルを用いた処理によって素材粉末は鋼球ボールによる繰返し衝突エネルギーを受け、粉末の厚みを減少させながら扁平化する。その間粉末は徐々に加工硬化するが、本実験においては粉末の扁平挙動が飽和するまで加工することにより、鋼球ボールから受ける衝突エネルギーと扁平粉末の変形抵抗がバランスしている状態であると思われる。硬い合金は軟らかい合金に比べてより小さな加工でそのバランスに到達し、また伸びも小さいために扁平後のアスペクト比は小さくなる。また伸びの大きい合金は繰返し加工によっても扁平粉末が分断されにくいので扁平後の平均粒径が大きくなるものと思われる。

Fig.9、10に示した通り、粉末形状（アスペクト比、平均粒径）と電磁波吸収特性（複素透磁率、最大吸収周波数）とは各々リニアな関係であるため、この相関を利用してFig.6、7の縦軸を該当する吸収特性に置き換え、電磁波吸収特性と合金の機械的性質との関係としてみる事ができる (Fig.11、12)。

電磁波吸収体の設計では、目的とする吸収周波数で最大の吸収特性を得ることが非常に重要である。しかしこれまでは吸収体用材料の選択については明確な指標がなく、経験則に基づく部分も多くみられた。本実験結果から、目的とする周波数で最大の吸収特性を得るためには、その周波数に対応した硬さの軟磁性合金のうち、最大の伸びを示すものを選択するのが最善であり、設計材料選択の指標が不明確であった電磁波吸収体用粉末について、合金の機械的特性をベースにした設計が可能になることがわかった。

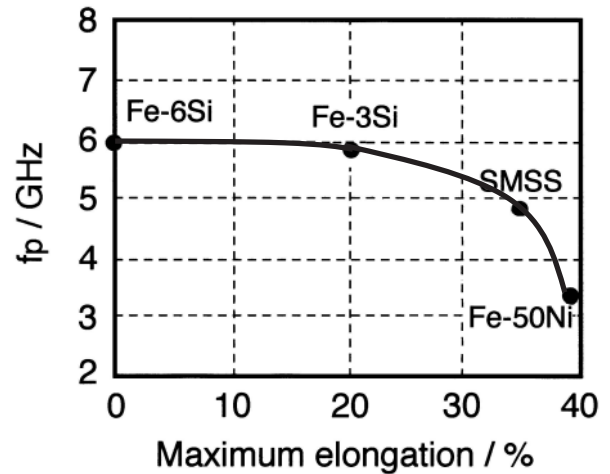


Fig.12 Relationship between maximum elongation and frequency of maximum  $\mu''$ .

### 3. 水素吸蔵合金粉末の開発

#### 3-1 背景

MmNi<sub>5</sub>を基本組成（Mmは各種希土類元素を含む金属）とする水素吸蔵（以下MH）合金粉末は充放電可能な二次電池であるニッケル水素電池の負極材として広く使用されている。この合金は従来から電池に使用した際の寿命や放電容量の改善を目的とした多くの組成改良が加えられ、現在ではMm-Ni-Co-Mn-Al系合金粉末が広く用いられている<sup>10,11)</sup>。このMH粉末は鑄造材を不活性ガス中で粉碎して製造する方法が一般的であるが、水素吸蔵特性は微小な成分変化に左右されるため鑄造材を1300K以上の高温で長時間熱処理を施すなどの均質化プロセスが不可欠である。このMH粉末を不活性ガスアトマイズ法で製造することによってより均質性に優れ、高い性能が安定して発揮でき、さらに熱処理の低温短縮化や粉碎工程の省略によってコストパフォーマンスを大きく向上できる<sup>12-14)</sup>。しかしガスアトマイズMH粉末は一般的なガスアトマイズ粉末と同様の球

形状であり (Fig. 13)、電池電極中での導電性はMH粉末同士の点接触によるため、面接触もみられる異形状の鑄造粉碎粉末に比べて電極導電性が悪く、電極としての特性が劣るといった欠点があった。

粉末導電性の改善を目的として、化学・電気めっき<sup>15,16)</sup>やアルカリ・酸処理などの表面処理<sup>17,18)</sup>が検討されているが、表面処理時の挙動や表面処理後の粉末性状について報告された報告は少なく、特にガスアトマイズ粉末の接触抵抗を改善することを目的とした表面処理に関する報告例はない。本研究ではガスアトマイズで作製したMH粉末に酸による表面処理を行い、処理前後の粉末表面性状観察や電極にした際の放電特性の測定結果について報告する。

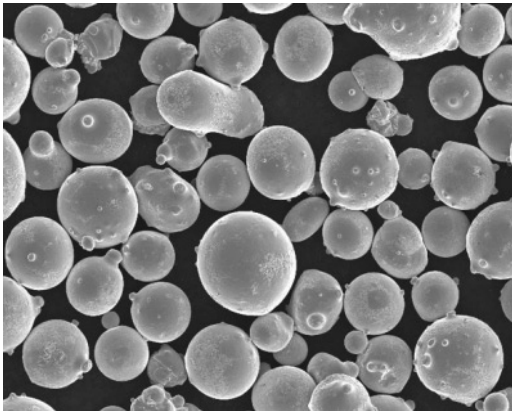


Fig. 13 SEM micrograph of gas atomized MH powder.

### 3-2 実験方法

$Mm_{1.0}Ni_{3.6}Co_{0.6}Mn_{0.6}Al_{0.2}$  (Mm組成：33mass%La, 48%Ce, 5%Pr, 14%Nd) を狙い組成とするMH合金を2kg真空誘導溶解炉で溶解後、ArガスアトマイズによってMH粉末を作製し、180 $\mu$ mのふるいで分級して供試材粉末 (平均粒径：59 $\mu$ m) とした。供試材粉末はAr雰囲気中、1073Kで36ks熱処理した後、酸による表面処理を行った。

表面処理液として塩酸 (0.27mol/l)、酢酸 (3.4mol/l) の2種類を用いた。MH粉末を粉末と同重量の処理液中に投入し、塩酸処理については処理温度を室温に保った状態でpHが6.5になるまで行なった。また弱酸である酢酸処理については室温で0.6ks保持した後、反応促進を目的とした加熱処理を施し、処理液温度が368Kを越えたところで処理終了とした。各処理後の溶液に含まれる溶出元素はICPにより分析した。

電極放電特性はテフロンオープン型セルを用いて2条件の負極を用いて測定した。導電性向上のためにNi粉末を混

合したHC(High Conductivity)電極は、MH粉末の放電能力を理想的な条件で測定することを目的とした電極で、「MH粉末：50mass%、Ni粉末：42mass%、PTFE (Polytetrafluoroethylene)：8mass%」の構成比である。導電材を使用しないLC(Low Conductivity)電極は放電特性に及ぼす粉末の導電性の影響を調査することを目的とした電極で、「MH粉末：92mass%、PTFE：8mass%」の構成比で、市販の電池電極に近い条件のものである。MH粉末/MH+Ni粉末はバインダーであるPTFE粉末と混合後、Niメッシュを配置したダイセット中に充填し、196MPa (2000kgf/cm<sup>2</sup>) の圧力で $\phi$ 20mmのコイン状に成形した。負極に対して十分な容量を持つNi電極を正極として使用し、電解液は6NのKOH溶液を使用した。放電容量は、各電極を50mA/gで28.8ks充電し、200mA/gで放電させた後、さらに50mA/gで放電した。各放電は正極と負極の電位差が0.6Vに達したところで終了し、200mA/gでの放電容量 ( $C_{200}$ ) と50mA/gでの放電容量 ( $C_{50}$ ) の合計をトータル放電容量として算出した。

TEM試料は収束イオンビーム加工 (FIB) によって粉末から表面部位を切り出して作製し、電解放射型透過電子顕微鏡 (FE-TEM) を用いて表面処理前後の粉末表面性状観察を行った。さらにX線回折 (XRD) と試料振動型磁力計 (VSM) を用いて表面処理による物性変化を測定した。

## 3-3 実験結果

### 3-3-1 表面処理挙動

Fig. 14に表面処理時の処理液のpH変化を示す。温度を室温に保ちながら施した塩酸処理では、処理液のpHは緩急の変化を伴いながら連続的に増加し、1ks後にはpH6.5に到達した。一方、酢酸処理では室温に保ちながら処理を施した0.6ksの間はわずかなpH上昇がみられただけであった。その後加熱することによって処理液温度が368Kに達した処理終了時のpHは4.2であった。

Fig. 15に表面処理後の処理液に含まれる溶出元素の分析結果を示す。処理時間0.6ks時の加熱前の酢酸処理液に溶出した元素の比率はMH粉末の合金元素比率にほぼ合致しているのに対し、処理終了後の塩酸処理液や加熱酢酸処理液ではNiに対してMm成分の溶出比率が大きくなっていることがわかった。

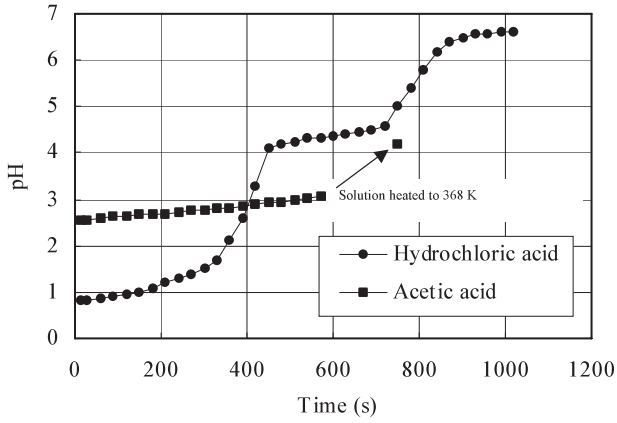


Fig.14 Curves of pH change during surface modification.

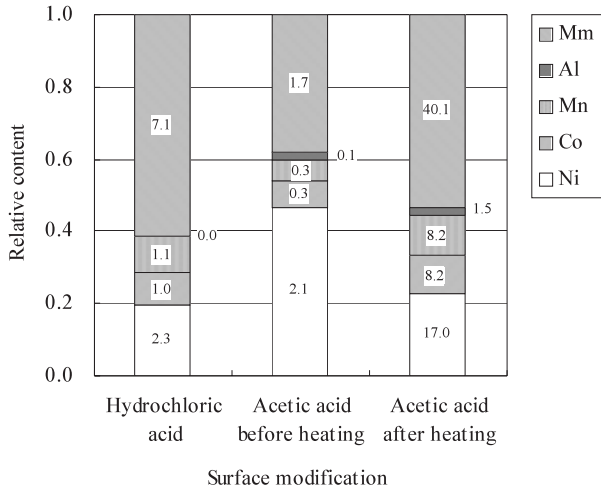


Fig.15 Elemental analysis of solutions used for acid surface modification.

### 3-3-2 放電容量

Table2に表面処理前後のMH粉末を使用した各電極の放電容量を示す。表面処理前の粉末を用いたHC電極の放電容量は213mAh/gで、ジーベルツ式水素ガス吸収特性測定装置で測定した供試材MH粉末の水素吸蔵量から予測される理論放電容量 (340mAh/g) の63%であった。一方、表面処理後の粉末を用いたHC電極では塩酸、酢酸加熱処理共に理論値に近い放電容量を示した。

導電剤を使用しないLC電極では表面処理前の粉末放電容量は理論値の15% (52mAh/g) と非常に小さい値であった。HC電極で高い値を示した塩酸処理粉末も62mAh/gと未処理粉末に対してわずか10mAh/gの改善しかみられなかった。一方、酢酸加熱処理後の粉末を用いたLC電極の放電容量は他に比べて4~5倍の高い値 (254mAh/g) を示し塩酸処理と比べても粉末の放電特性が大幅に改善されていた。

Table2. Discharge capacity before/after surface modification.

Electrode condition	Before modification (as heat treated)	After modification	
		Hydrochloric acid	Acetic acid
High Conductivity (mAh/g)	213	333	323
Low Conductivity (mAh/g)	52	62	254

### 3-3-3 TEMによる粉末表面観察

Fig. 16~18に処理前後の粉末表面TEM写真と表面層のEDS分析結果を示す。表面処理前の粉末の最表面には厚さ約20nmの濃いコントラスト層が観察されたが、これは熱処理などの粉末ハンドリング時に形成されたMm酸化物層と思われる。一方、表面処理後の粉末表面には共に厚さ約100nmのNiリッチ表面層が観察された。表面層のコントラストは塩酸処理と酢酸処理とで大きく異なっており、塩酸処理の表面層は薄いコントラストで電子線回折パターンもハローパターンを示すのに対し、酢酸処理の表面層では明瞭なコントラストの微結晶が観察され、リング状の回折パターンが得られた。

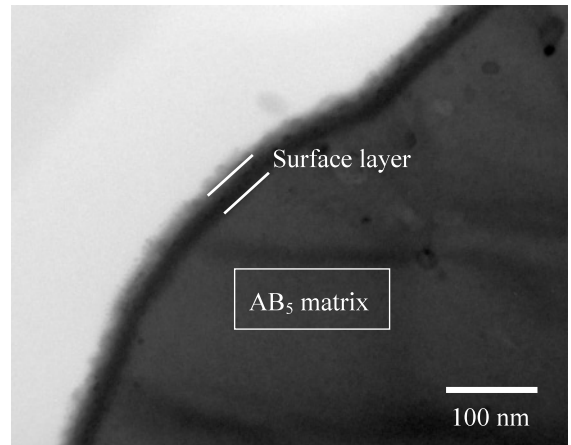


Fig.16 TEM micrograph of powder surface before acid treatment.

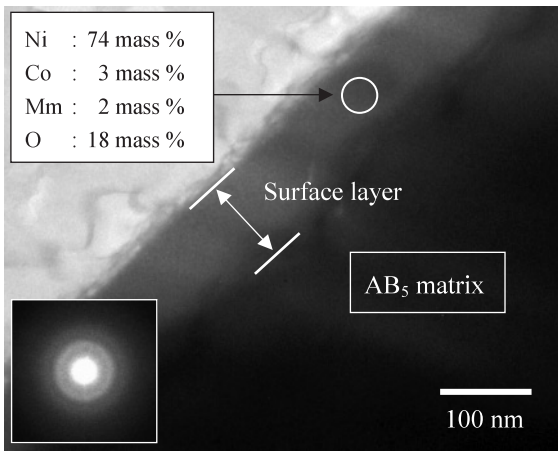


Fig.17 TEM micrograph of powder surface after hydrochloric acid treatment.

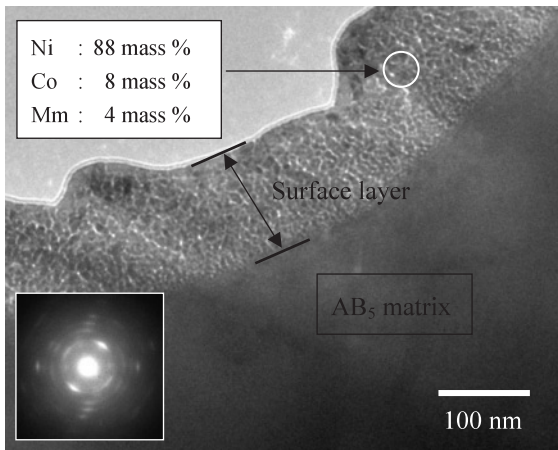


Fig.18 TEM micrograph of powder surface after acetic acid treatment.

### 3-3-4 XRD、VSM測定結果

Fig.19に表面処理粉末のX線回折パターンを、Fig.20にVSM測定結果を示す。塩酸処理粉末ではMH合金のピークだけが観察されたのに対し、酢酸処理粉末ではNiのピークも観察された。またVSMで測定した酢酸処理粉末の磁化は3.53emu/gと表面処理前(0.35emu/g)、塩酸処理(0.38emu/g)粉末の10倍の磁性を示し、共にTEM観察でみられた表面Ni微結晶層の存在を裏付ける結果を示した。

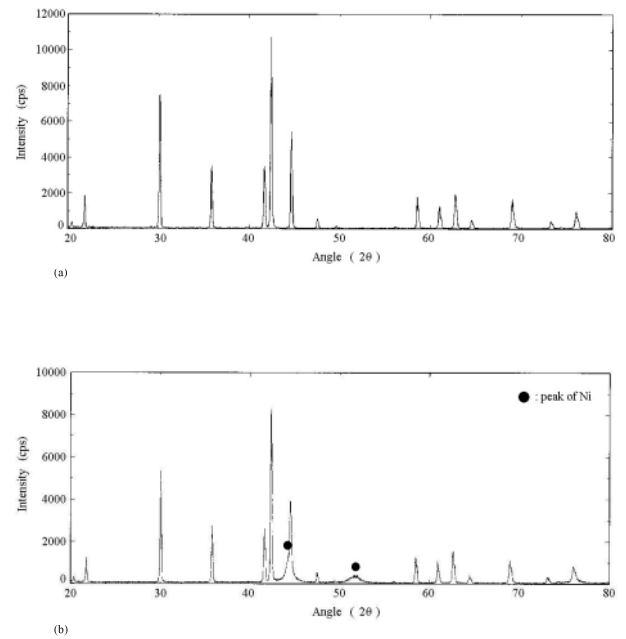


Fig.19 X-ray diffraction patterns of surface modified powders after (a) hydrochloric acid treatment and (b) acetic acid treatment.

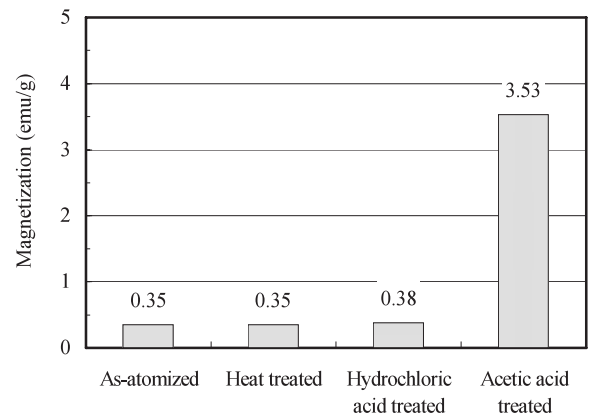


Fig.20 Saturation magnetization measured with VSM.

### 3-4 考察

薄い酸化物層で覆われている表面処理前の粉末はこの表面層が充放電時の水素吸蔵放出のバリアとなるためにHC電極においても放電特性が低くなったものと思われる。この表面層は表面酸処理によって除去され、代わりにNiリッチな表面層が形成される。Niリッチ層の形態は塩酸処理と酢酸加熱処理とで大きく異なっている。TEM観察や電子線回折結果から、塩酸処理後のNiリッチ層はMH合金相から主にMm成分が溶出することで形成される規則構造をもたない海綿状の残存層であると思われる。一方酢酸加熱処理によるNiリッチ層は、処理初期に一旦均一に溶出した合金元素のうち、その後の加熱処理によってNiが優先的に表面に再析出することによって形成された、Niめっき的な組織



である。塩酸処理による海綿状のNiリッチ層は空気中で容易に酸化されるため粉末表面の導電性向上には寄与しないが、酢酸加熱処理による緻密なNiリッチ層はNiメタルとしての特性を有しており、粉末表面の導電性向上や水素放出時の触媒活性の役割を果たすことによってLC電極でも放電容量を大幅に改善することに寄与したと思われる。

#### 4. 結言

ガスアトマイズ粉末を用いた粉末冶金法は、従来の溶解・鑄造法に対して材料凝固時の冷却速度が速く均質性に優れるという優位性がある。また、機能材料の用途として粉末形状で使用する場合も多く、そのような用途では粉碎工程の省略によるコストメリットに加え、均質性に優れたガスアトマイズ粉末を二次加工することによってさらにその機能性能を改善することが可能である。

本報告では将来のキーマテリアルとして需要が見込める軟磁性材料とエネルギー貯蔵材料に関して、電磁波吸収体用粉末と水素吸蔵合金粉末を対象とし、ガスアトマイズ粉末を用いて機械加工処理、表面化学処理といった二次加工による特性改善をはかり、以下の知見を得た。

##### 4-1 電磁波吸収体用粉末の開発

- (1) ガスアトマイズ粉末をアトリクションミルで扁平した粉末を用いた電磁波吸収体用は優れた吸収特性を示した。
- (2) 吸収特性は扁平粉末のアスペクト比と平均粒径によって変化し、また粉末の扁平挙動は硬さや引張り時の伸びといった合金の機械的特性と相関がみられた。
- (3) これまで明確な指標がなかった目標吸収周波数について、合金硬さを指標として設計できることがわかった。

##### 4-2 水素吸蔵合金の開発

- (1) 酢酸加熱表面処理によってガスアトマイズMH合金粉末の導電性が大幅に改善され、厳しい電極条件でも優れた放電特性を示した。
- (2) 同処理により熱処理粉末の表面酸化膜は除去され、新たに形成されたNiリッチの微結晶表面層が導電性改善に寄与していた。
- (3) 塩酸表面処理によってもNiリッチ層が形成されるが、母相からMm元素が溶出したことによる海綿状組織であり容易に酸化されるため、導電性の改善には寄与しなかった。

#### 謝辞

本研究論文は筆者が富山大学工学部物質生命システム工学科真島一彦教授の指導のもとで作成し、2005年9月に富山大学に提出した博士論文から抜粋して日本語に翻訳したものです。真島先生のご指導に対し、改めまして心から御

礼申し上げます。また、本研究を共に精力的に行なっていた多くの共同研究者の方々にも深謝いたします。

#### 参考文献

- 1) H. Ohta and K. Arai : *Materia Japan*, 42(2003)178-181.
- 2) Y. Hashimoto : *Materia Japan*, 42(2003)182-187.
- 3) S. Yoshida, H. Ono, S. Ando, S. Ohnuma, M. Yamaguchi and Y. Shimada : *Materia Japan*, 42(2003)193-197.
- 4) Y. Kotsuka : *OHM*, 2002-12(2002)30-33.
- 5) M. Yamashita and K. Yamamoto : *Industrial Materials*, 48(2000)34-38.
- 6) Y. Awakura and N. Ono : *Industrial Materials*, 48(2000)43-46.
- 7) A. Hosoe, K. Nitta, S. Inazawa, K. Yamada, T. Yoshizaka and K. Ikeda : *SEI Technical Review*, 160(2002)1-5.
- 8) Y. Hashimoto : *Ceramics*, 35(2000)857-862.
- 9) Y. Aikawa and K. Yanagimoto : *Sanyo Technical Report*, 9(2002)59-63.
- 10) T. Sakai and H. Ishikawa, *Materia Jpn.* 36 (1997) 20.
- 11) N. Kuriyama, T. Sakai, H. Tanaka, H. T. Takeshita and I. Uehara, *2nd Int. Conf. Processing Mater. Prop.* (2000) 913.
- 12) H. Kaminaka, Y. Shida and K. Koushiro, *Materia Jpn.* 36 (1997) 104.
- 13) I. E. Anderson, J. Ting, V. K. Pecharsky, C. Witham and R. C. Bowman, *Adv. Powder Metall. Part. Mater.* 1997 (1) (1997) 5-31.
- 14) M. L. Anderson and I. E. Anderson, *J. Alloys Comp.* 313 (2000) 47.
- 15) T. Sakai, H. Ishikawa, K. Oguro, C. Iwakura and H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 558.
- 16) T. Ibe, Y. Matsumura, T. Ueno, H. Kiyokawa, S. Yonezawa and M. Takashima, *J. Chemical Soc. Jpn.* 7 (2001) 387.
- 17) M. Ikoma, K. Komori, S. Kaida and C. Iwamoto, *J. Alloys Comp.* 284 (1999) 92.
- 18) T. Tamura, T. Kuriwa, H. Takamura, H. Nakamura and M. Okada, *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metall.* 46 (1999) 131.

#### ■著者



柳本 勝