

(解説)

表面機能を活かしたアルミニウム製品の開発と将来動向

Developments and Future Trends in Aluminum Products with Reinforced Surface Functions



星野晃三*
Kozo Hoshino



太田陽介*
Yosuke Oota



服部伸郎*
Nobuo Hattori



竹本政男**
Masao Takemoto



田中敏行***
Toshiyuki Tanaka

Functional surface treated aluminum products are presented in this paper. The key function for printing plates is highly efficient electrochemical grainability. The superior surface quality of OPC drums is achieved by a newly developed electrolytic grinding. K.PRAS is for manufacturing semi-conductor device tools that provide superior resistance under corrosive gas and plasma through a unique anodizing process. Tailored surface functions of pre-coated fin-stock are hydrophilicity, corrosion resistance and lubricity. Pre-coated sheet for electrical devices is characterized by a number of key properties including electrical conductivity, lubricity and scratch resistance.

まえがき = アルミニウム並びにアルミニウム合金は、軽量で比強度が高く、機械加工性に優れるとともに陽極酸化を含めた表面処理性にも優れている。当社では、これら表面機能性を活かしたアルミニウム製品を数多く生産している。

1970年代にブラシロール粗面化法を用いた印刷版の国内生産が開始され、1980年代になると、性能向上のため電解粗面化法が用いられ始めた。同方式では、アルミニウム中の微量元素の含有量や材料組織が粗面状態に大きく影響する。当社では、適正な粗面状態が得られるアルミニウム板材の開発を継続しており、均一な粗面が少ない電気量で得られる『高電解エッチング性印刷版材』の開発に至り、ユニークな製品として顧客より好評を頂いている。

OPC ドラムは、1980年ごろから押出パイプの切削加工にて製造され、当社は加工時にスクラッチ欠陥が発生しない合金を開発し、業界トップの品質とした。1990年ごろには表面を切削しない低コストの押出パイプ(ED管)が開発されたが、これに対し当社は、電解複合研磨管の加工技術を開発し、精度の高い『高機能 OPC ドラム』の製造を可能とした。本加工法は当社の独自技術であり、ユーザからも高く評価されている。

半導体デバイスの高集積化により、腐食性ガス・プラズマ環境下における反応容器部材には高耐食性が要求され、1993年ごろから部材の表面改質技術の検討を開始した。1995年に、300 超の高温においてクラックを抑制し、ガス・プラズマ環境でも高耐食性を有する特殊陽極酸化処理技術を開発した。更に、プラズマによる物理的な衝撃に対する耐性に着目した技術を開発し、これらに応用した製品化技術『K.PRAS®』に発展させた。本技術

は従来製品に比べ、汚染や発塵を顕著に低減させ、顧客より高い評価を得ている。

当社は、表面処理フィン材の開発・生産を1980年代から始め、主にエアコン室外機に使用されるシリカ系親水処理材の基本技術を1980年代の前半に、また主に室内機に採用される樹脂系親水処理材の基本技術を1980年代の後半に開発して、生産を開始した。更に、塩害地区やビル用空調などに求められる高耐食処理材や、親水性を長期間持続する耐汚染性親水処理など、付加価値の高い一連の『高機能表面処理フィン』を商品化しており、国内軽圧メーカーの中で優位な地位を確立した。

1990年代に入ると、環境問題への配慮から、プレス成形油を塩素系溶剤によって洗浄する工程を省略することが強く要望されるようになった。これに対応して当社では、潤滑性に優れたプレコート材を開発し、商品化した。更に、導電性・放熱性などの機能を皮膜に取入れた一連の『機能性プレコート材』の開発を継続しており、ノートパソコン搭載用のCD-ROMカバーなど電子機器の筐体類に採用され、市場を拡大しつつある。

以下に、各製品について技術動向と開発状況などを概説する。

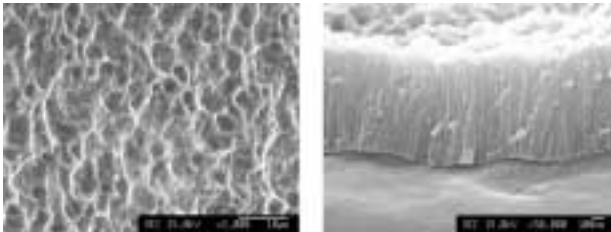
1. 高電解エッチング性印刷版材

1.1 技術動向・要求品質

新聞・雑誌などの印刷には、アルミニウム支持体の上に感光膜を形成した平版印刷版が使用されている。印刷版は、焼付にフィルムを用いるPS版(Pre-sensitized plate)からコンピュータより版に直接焼付けるCTP版(Computer To Plate)に切替わりつつある。

印刷版は、アルミニウム板(JIS A 1050 - H18, 0.3mm

*アルミ・銅カンパニー 真岡製造所 アルミ板研究部 **アルミ・銅カンパニー 長府製造所 アルミ押出工場 ***アルミ・銅カンパニー 大安工場



a) Grained surface b) Cross-section of anodized film

写真1 電解粗面及び陽極酸化皮膜のSEM観察

Photo 1 SEM observation of electrochemical grained surface and cross-section of anodized film

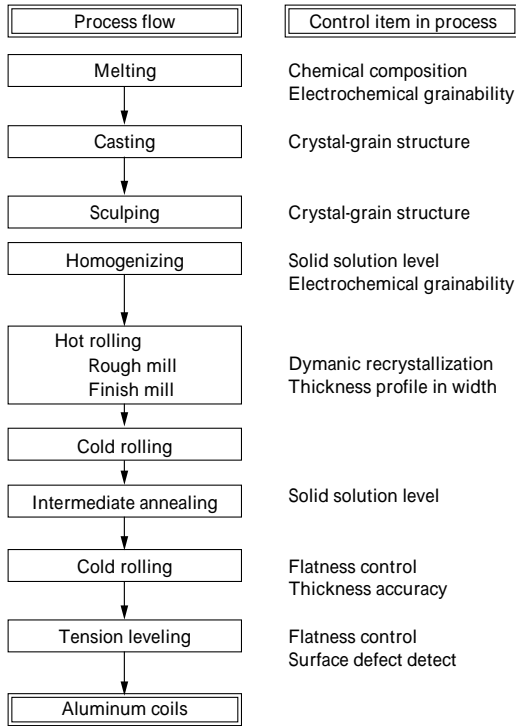


図1 印刷版用アルミニウムの製造工程

Fig. 1 Process flow and control item for lithographic printing plate

厚前後)を、前処理、粗面化、陽極酸化、親水化処理、感光膜形成の工程にて製造される¹⁾。良好な印刷特性(耐刷性、保水性、耐汚れ性)を得るためには、板及び素材品質ともに適正な特性の付与が必要である。写真1に、印刷特性において最も重要な表面機能特性である、電解エッチング後の粗面及び陽極酸化皮膜の断面を示す。素材開発の中心は、高い電解効率で印刷性能に対応した適正なピット形状・分布の粗面が得られること、適正な硬さや皮膜構造を有する陽極酸化皮膜が得られることである。

1.2 アルミニウム支持体用板材の開発

図1にアルミニウム板材の製造工程を示す。

1) 板の平坦度・寸法精度

輪転機の自動化などに伴い、支持体としての板品質が優れていることが必要であり、製造プロセスでの開発を行った。版の取扱いのために必要な強度をもち、輪転機取付けのため平坦度・寸法精度が優れ、耐刷性付与のためにパーニング時の耐軟化性をもち、更に支持体に起因する印刷汚れ防止のため微小な表面傷が無い、などの特性を満足させる必要がある。

強度付与・耐軟化性付与のため、中間焼鈍を急速昇温・

急速冷却とし、更に適正な冷間加工をくわえる。高い平坦度・寸法精度を得るためには、熱間圧延での板形状の制御、冷間圧延での板形状・板厚の制御が必要であり、またテンションレベリングラインで平坦度付与を行う。ローラタイプのレベラでは、残留応力の板厚方向の急峻度が高過ぎる場合、見かけの平坦度が良好でも経時変化するため、留意が必要である。微小異物に関しては、各工程での自動化と環境対策を進めた。熱間圧延での再結晶挙動組織制御技術の開発²⁾、冷間仕上圧延機の専用化、専用テンションレベリングラインの設置などにより、優れた板品質の保持に努めている。

2) 素材品質

良好な印刷特性を得るためには、支持体の表面品質が最重要である。写真1に示すように、版の表面は、ブラシ粗面化法・電解粗面化法などによる粗面化面と陽極酸化膜から構成される。

粗面化面は、耐刷性・保水性を得るため、粗面化条件の調整により平均表面粗さ(Ra)が0.5μm程度の均一なピット分布とされる¹⁾が、CuやTiの不純物の制御による適正化³⁾、Niの微量添加による特性向上⁴⁾など素材側からの開発を行った。

親水性と硬さ付与、並びにインキ転写・耐刷性を得るために、1μm程度の厚さの陽極酸化膜を形成する。所定の性能が得られるよう、成分・均熱条件を適正化⁵⁾した。

1.3 今後の開発

印刷版メーカーは集約が進みつつあり、Agfa, Kodak Polychrome Graphics, Fuji Filmの3グループによって世界シェアの78%を占めている。版としてはCTP化に拍車がかかり、市場としては中国が増加中である。世界市場のニーズに応えるべく、当社では、板品質・電解特性などの更なる向上のため、開発・改善を継続中である。

2. 高機能 OPC ドラム

2.1 技術動向・市場ニーズ

OPC(Organic Photo Conductor)分野は毎年10%程度の成長が見込まれており、特に、今後は中国・アジア地域での需要が期待されている。

OPCドラムは、プリンタやコピー機の高画質化及びコピー時間短縮のため、寸法精度・表面性状などの機能への要求が高まるとともに、長尺・薄肉化による低コスト化が要望されている。

2.2 高精度加工技術の開発

切削加工では高精度が得られるが、作業者に高い技術が必要で、またバイト(点)加工のため長尺になると加工時間が長くなり、低コスト化の達成が困難である。一方、低価格である精密抽伸管(ED管)は、加工時の凹みの残存や長手方向の曲がりの点で高精度化が難しい。

高い寸法精度を保持して加工コストを低減するため、研削バリを抑制し優れた表面状況が得られる加工方法として、電解複合研磨技術を基盤としたアルミニウム合金OPCドラムの加工技術を開発した⁶⁾。

図2に研磨管の製造プロセスを示す。主要工程にはセンタレス研磨⁷⁾及び電解複合研磨技術を適用した。まず

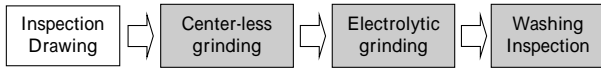


図2 OPC ドラム用新研磨管の製造プロセス
Fig. 2 Production process for new grinding pipe of OPC drum

センタレス研磨工程において、素管製造時に生じる表面の傷や酸化皮膜を除去するとともに、振れなどの寸法精度を向上させる。次いで、電解複合研磨工程において、表面粗さの向上及び研削バリを抑制する。本工程により、高精度 OPC ドラムに要求される以下の特性が得られる。

- 長尺管にて、切削加工では達成困難な、高寸法精度：
 コロ振れ < 20 μm, 真直度 < 25 μm
- 機械研磨または電解研磨の単独加工と比較して鏡面に近い表面品質：Rmax. = 約 0.5 μm
- 研磨加工時に生じる研削バリの発生を抑制⁸⁾した優れた画像特性
- 電気的な脱脂効果による表面清浄性

2.3 開発した OPC ドラム用研磨管の特徴

表面形態：写真2にドラム表面のSEM観察結果を示す。電解複合研磨管表面は均一な凹凸であるのに対し、ED管は多数の深い凹みが観察される。表面の平均粗さ(Ra)はともに約0.08 μmであるが、最大粗さ(Rmax.)がED管では1.5 μmと電解複合研磨表面の倍近い値である。これは、写真2で観察される多数の深い加工跡に起因する。

表面清浄性：ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)により電解複合研磨加工表面とED管表面を分析した結果を表1に示す。ED管は電解複合研磨管に比べ、パイプの外表面及び内表面とも汚れ成分であるCが多く検出され、電解複合研磨管の優れた表面清浄度が確認された。

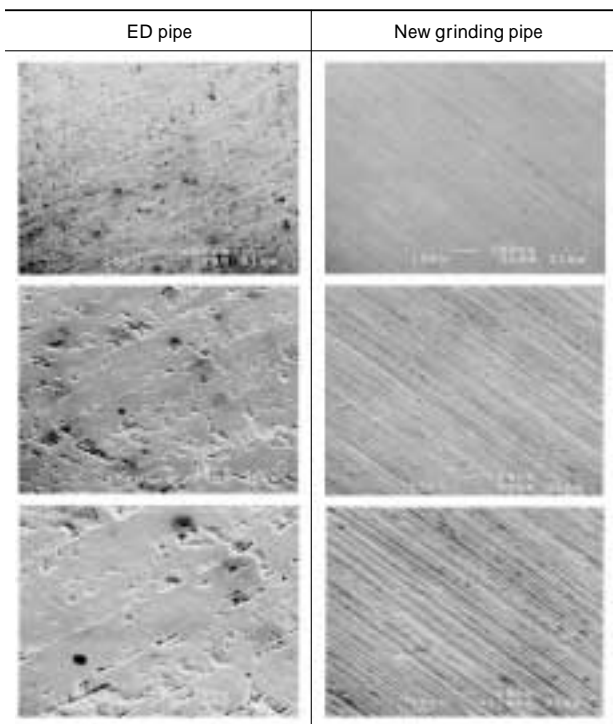


写真2 SEMによるドラムの表面状況観察結果
Photo 2 Surface morphology of drums by SEM

表1 ESCAによるドラム表面の定量分析結果
Table 1 Quantitative analysis of drum surface by ESCA

		(at%)								
Pipe	Element	C			O			Al		
	Etching time(s)	0	30	60	0	30	60	0	30	60
New grinding	New grinding	28	7	7	44	52	53	26	39	39
	ED	46	14	11	35	49	50	18	35	38

2.4 今後の展開

開発した電解複合研磨技術によるOPC用ドラム材は、表面特性に優れ、切削油の残存が無く、ユーザの塗ラインにおける脱脂工程の簡略化も可能である。今後、さらなる高精度化・高機能化及び低コスト化を進めたい。

3. 高耐プラズマ表面処理アルミニウム部材

3.1 半導体・液晶部材における技術動向

半導体や液晶の製造装置部材には、軽量・加工性・低ガス放出性などの観点から、広くアルミニウム合金が使用されている。使用するガスやプラズマに対する耐食性を付与するため、陽極酸化処理が施されているが、従来は耐食性が十分でなく、基材成分の飛散、陽極酸化皮膜の欠落などによる汚染や発塵(パーティクルなど)などの問題があった。

これら課題に対して、アルミニウム合金組織及び陽極酸化皮膜のマイクロ構造を制御することにより、耐ガス腐食性、耐プラズマ性を飛躍的に向上させた特殊陽極酸化処理技術であるK.PRAS[®]を開発した^{9),10)}。

3.2 K.PRAS[®]の特徴

最高450℃での耐ガス腐食性、耐プラズマ性を有する。これは陽極酸化皮膜のマイクロ構造及びアルミニウム合金組織の制御により、皮膜を貫通するクラックを抑制することで得られ(写真3)、汚染や発塵を著しく低減した(図3)。

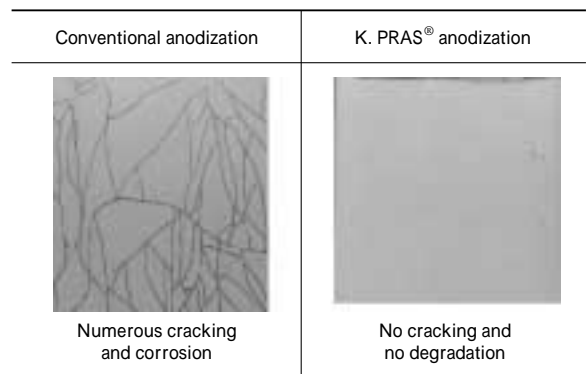


写真3 塩素ガス暴露試験後の表面状態

Photo 3 Appearance of anodized coupons after exposure to Cl₂ gas

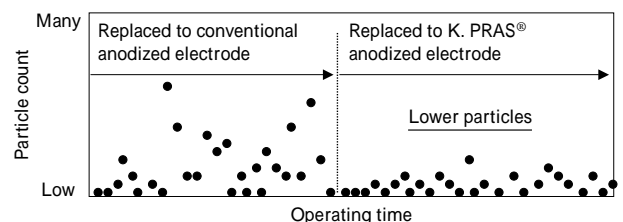


図3 CVDプロセスにおけるパーティクル量変化の模式図
Fig. 3 Schematic diagram of particle trend in plasma CVD processing

表2 陽極酸化処理 K. PRAS[®] の基本仕様及び特性
Table 2 Basic specifications and properties of K. PRAS[®]

Specifications	Type A	Type G	Type K
Fundamental solutions	Oxalic	Oxalic/Sulfuric	Sulfuric/Oxalic
Application of parts	Chamber, electrode, heater components, etc.		
Application of processes	← PE-CVD →		← Dry-etch →
Temperature	> 300	150 - 350	< 200
Plasma/Gas	NF ₃ , CF ₄ , C ₂ F ₆ , SF ₆ , ...		Cl ₂ , BCl ₃ , ...



写真4 製品例 (PE-CVD 上部電極)

Photo 4 Example of product (PE-CVD upper electrode)

陽極酸化処理用の薬液調製、処理条件の最適制御により、ドライエッチング、プラズマCVDなどのプロセスごとに適合した皮膜性能を提供することが可能である(表2)。これらは、独自の評価技術により、顧客のプロセス環境に最も適合する陽極酸化皮膜を設計し、その製造条件を開発、蓄積することにより得たものである。

アルミニウム材料メーカーであることを活かし、材料から機械加工、陽極酸化処理までの一貫製造・品質管理により、顧客の要望に応える安定した高性能の製品が提供可能である。

3.3 製品への適用

製造装置部材の中でも、特にハロゲン系ガスを用いたプラズマプロセスに必要な電極は、高温で苛酷な腐食環境にある一方、シリコンウエーハに最近接する部材であり、安定な高耐食性が最も要求される。

当社開発のK.PRAS[®]は、この環境下においても優れた性能を有し、顧客より高い評価を受けている。代表的な上部電極の製品例を写真4に示す。

このほかにも、高耐食性が要求される下部電極、反応室チャンバ、ライナ、イオンドーピング用アンテナなどにK.PRAS[®]が採用されている。

3.4 今後の展開

今後、半導体デバイスは配線幅が100nm以下のいわゆるナノプロセス時代に入し、さらなる高集積化が進む

ことになる。それに伴い、高度で複雑なプロセスが開発され、装置部材に対しても、さらなる汚染や発塵の抑制、性能安定性が要求されるであろう。当社の開発した技術は、それらの要求に応えるもので、その適用範囲はさらに拡大すると期待される。

4. 高機能表面処理フィン

4.1 技術動向・市場ニーズ

エアコン用熱交換器に使用されるフィン材は、省エネルギー対応・環境対応のため、耐食性・親水性に優れ、また製造における成形加工のため潤滑性にも優れた特性が要求される。当社では、エアコンの高性能化に対応した表面皮膜の高機能化を進めてきている。

4.2 高機能表面処理の開発推移

エアコン用熱交換器に使用される表面処理フィン材の開発推移を表3にまとめる。

親水性・加工性を中心とした機能皮膜の開発

省エネルギーに必要な熱交換器の高性能化・コンパクト化に対応し、表面処理フィン材の親水性向上のニーズが高まった。エアコンの冷房運転時に生成する結露水を水膜化し、フィン間のブリッジ形成を抑制して通風抵抗を削減するためである。従来開発製品であるKS202の親水性向上のため、シリカ皮膜表面への微細な凹凸の付与を検討し、開発した処理がKS203である。この表面形態制御は、シリカとの相溶性の低い水溶性樹脂を塗料中に

表3 当社表面処理フィン材の開発変遷
Table 3 Progress of pre-coated aluminum fin-stock in Kobe Steel

Type	1980 ~	1985 ~	1990 ~	1995 ~	2000 ~
Silicate layer Aluminum KS202	▶ Corrosion resistance ▶ Hydrophilicity				
Hydrophilic silicate layer Silicate layer Aluminum KS203		▶ Improved hydrophilicity			
Lubricant resin layer Hydrophilic silicate layer Corrosion resistant layer Aluminum KS635			▶ Good formability with evaporative lubricants ▶ Decreased wear of forming tool		▶ Out-door use only
Hydrophilic resin layer Corrosion resistant layer Aluminum KS173			▶ Resin type hydrophilic layer		
Lubricant resin layer Hydrophilic resin layer (Optimized type) Corrosion resistant layer Aluminum KS175, KS176					▶ Anti-hydrophilicity decline by indoor pollutants (VOC)

添加し、塗装焼付時におけるミクロな相分離現象を発生させることで実現した¹¹⁾。

シリカ系親水皮膜は、表面が硬質であるためプレス成形時における工具の磨耗が著しい。さらには、プレス成形後の有機溶剤による洗浄脱脂が環境規制により廃止され、低粘度な揮発性プレス成形油への移行に伴い、プレス加工時の成形不良が発生し大きな問題となった¹²⁾。この解決のため、粗面化させたシリカ系親水皮膜の上に水溶性の潤滑性樹脂層を設ける構成である KS635 を開発した¹³⁾。潤滑層を設けることで、成形不良を解消し、工具磨耗も大幅に低減され、更には銅管拡管時に頻発していたフィンピッチの乱れ（アベック現象）の抑制効果も得られ¹⁴⁾、KS635 は空調機メーカーに広く採用された。

耐汚染性を中心とした機能皮膜の開発（写真 5）

一般的な室内環境において浮遊している揮発性有機物質（Volatile Organic Compounds：以下 VOC と呼ぶ）がフィン表面に付着すると、表面処理フィンの親水性が損なわれて撥水化し、その結果結露水がエアコンから室内に吹出す現象が発生する。いわゆる水飛び現象と呼ばれるこの不具合が顕在化した。この現象は、エアコンの小型化進展による熱交換器の形状変更と関連して、新築家屋などの VOC 濃度が高く撥水化が進みやすい環境¹⁵⁾で顕著となり、上述の KS635 や樹脂系処理材として当時量産適用された開発材 KS173¹³⁾ においても同現象が発生し、問題となった。

VOC 付着時の親水性劣化を抑制するため、耐汚染性を付与すべく KS175 及び KS176 が開発された¹⁶⁾。これらは、粗面化させた樹脂親水皮膜を設け、その上に潤滑性樹脂層を設けた皮膜構成となっている。樹脂親水皮膜は、十分な親水性を付与すべく粗面化皮膜としたことに加えて VOC の吸着抑制にも十分配慮し、最適な樹脂組成並びに焼付条件を選定した。これらの開発により耐汚染性向上を達成し¹⁷⁾、水飛び現象を大幅に減少させた。KS175 及び KS176 は、高機能が要求される室内器用途の熱交換器において、現在最も広く空調機メーカーに採用されている表面処理材の一つとなっている。

4.3 今後の展開

当社の表面処理フィン材は、空調機メーカーからのニ


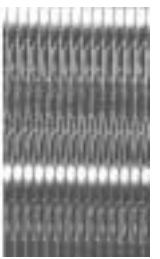
Appearance		
Hydrophilicity (under the atmosphere with VOC)	Poor (Many " Bridges ")	Good (No " Bridge ")
Specimen	Conventional surface coat	Developed surface coat (KS176)

写真 5 VOC 環境下で冷房運転されたフィンの外観

Photo 5 Appearance of aluminum fins at cooling mode under atmosphere with VOC

ズに対応し、たゆまざる技術開発の上に蓄積された高度基盤技術から成立っている。今後は、エアコンの機能の更なる高度化及び地球規模での環境負荷対応ニーズの高まりへの対応を十分意識した開発を継続していく。

5. 機能性プレコートアルミニウム材

5.1 技術動向・特徴

パソコンに代表される電子機器は、DVD レコーダや薄型テレビなど新しい市場を形成しながら発展を続けている。これらの分野を中心に、当社では機能性プレコートアルミニウム材「KS700 シリーズ」を開発してきている¹⁸⁾。用途例と断面構成例を図 4 に示すが、最大の特徴は、表面皮膜に用途に応じた適正な機能が付与されていることである。例えば、図 4 の CD-ROM カバーに採用された導電潤滑プレコート KS720 は、後述する潤滑性や導電性のほか、優れた外観を長期間維持できる耐疵付性・耐指紋性などを有している。

5.2 機能性皮膜設計技術

プレコート材は、プレス成形により所定の形状に加工されるので、成形を容易にする潤滑性の付与が皮膜の特性の中でも重要である。そのための要素技術が、ベースとなるマトリックス樹脂に潤滑剤を適正に配合する設計技術である。

潤滑剤には、潤滑性を向上する効果が大きい種類と耐疵付性を向上する効果が大きい種類があり、これらの複合使用が望ましい¹⁸⁾。このうち、製品外観にもつながる耐疵付性に特に優れた添加剤としては、PTFE（フッ素樹脂）微粒子がある。耐疵付性を最大限に高めるために、PTFE 添加比率も適正配合している¹⁹⁾。

潤滑剤に加え、用途に応じた機能を発揮する各種添加剤の配合により、機能性皮膜の全体設計が行われる。

5.3 機能性皮膜製品の開発推移

KS700 シリーズの開発推移を表 4 にまとめる。

KS701 は潤滑性に優れたプレコート材であり、無塗油成形または速乾性プレス油での成形を可能とし、成形後のプレス油洗浄工程を省略するために開発した。KS701 からは、耐疵付性に優れた KS702 や、食品衛生用途に適用可能な KS730 が派生し、ディスクシャッタや冷蔵庫トレイなどに採用された。

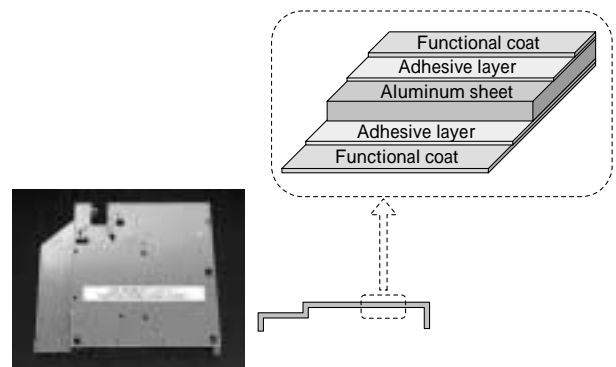


図 4 機能性プレコートアルミニウム材の成形例（CD-ROM カバー）と断面構成

Fig. 4 Formed application example (CD-ROM cover) and composition of functional pre-coated aluminum

表4 当社機能性プレコートアルミニウム材の開発変遷
Table 4 Progress of functional pre-coated aluminum in Kobe Steel

Type	1996 ~	1998 ~	2000 ~	2002 ~	2004 ~
Lubricating	Standard (KS701) Hard coat (KS702)	For food sanitation use (KS730)			
Electrical conductive		Conductive (KS720)	Excellent conductive (KS724)	Excellent conductive & Anti-scratched (KS724K)	
Various functions				Heat release (KS750)	Anti-stick adhesive tape (KS760)

Surface functions Target	Lubricating Formability improvement Promotion of process omission (cost cut)	Electrical conductive Grounding for electrical use Good appearance (Anti-scratch)	Various functions For high performance electrical use For high performance automobile use
-----------------------------	--	---	---

次に、ノートパソコンに搭載されるスリム型 CD-ROM や液晶パネルなど、軽さが必要とされる電子機器関連の開発を行った。これらの用途では、静電気などによる誤動作を防ぐため、各デバイス間で電位をそろえること、すなわちアースの確保が必要である。導電潤滑プレコート KS720 は、皮膜自体が導電性を有するため、皮膜に接触するだけでアースの確保が可能であり、CD-ROM のケースに採用されている。その後多様なアース接続方法に対応するため、皮膜の内部抵抗をさらに抑えた KS724、KS724K などを開発し、各種電子機器に採用されている。

電子機器の高性能化が進み、さらに新しい機能が求められてきている。放熱性に優れた KS750 (コーベホーネット・アルミ) や、粘着材や汚れが容易に除去できる KS760 が、最新の機能性皮膜材である。

5.4 今後の展開

表面の機能は、皮膜の選定や設計の技術蓄積により、さらに高めることができると考えられる。市場ニーズに対応して、新たな機能を付与した製品の開発を継続していく所存である。

むすび = アルミニウムの材質機能・表面機能を活用した製品は、目につかない場所であるが、日常的に多用されている。今後も、市場ニーズに応え、機能性の向上・拡大を継続し、開発を行っていきたい。

参考文献

- 1) 神 博和：軽金属，Vol.40, No.8 (1990) p.640.
- 2) 梶原 桂ほか：軽金属学会第 98 回春期大会講演概要 (2000) p.207.
- 3) 細野晋一郎ほか：軽金属学会第 92 回春期大会講演概要，(1997) p.139.
- 4) M. Tanigawa et al. : Proceeding of ICAA-6, (1998) p.1711.
- 5) 星野晃三：アルトピア，Vol.24, No.2 (1994) p.21.
- 6) 竹本政男ほか：R&D 神戸製鋼技報 Vol.54, No.1 (2004) p.25.
- 7) 臼井英治：切削・研削加工学下 (1971)，芸立出版。
- 8) 木本保夫ほか：電解複合法による長精密加工 (1994)，(株)アイピーシー。
- 9) 久本 淳ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.48, No.3 (1998) p.84.
- 10) 菅野裕人ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.54, No.1 (2004) p.121.
- 11) 神谷憲一ほか：軽金属学会第 87 回大会講演概要，(1994) p.217.
- 12) 畑中孝一ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.41, No.1 (1991) p.119.
- 13) 向井良和ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.45, No.3 (1995) p.78.
- 14) 神谷憲一ほか：軽金属，Vol.50, No.5 (2000) p.210.
- 15) 神谷憲一ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.50, No.2 (2000) p.76.
- 16) 服部伸郎ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.52, No.2 (2002) p.94.
- 17) 畑中孝一ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.50, No.2 (2000) p.19.
- 18) 服部伸郎ほか：軽金属学会第 91 回秋期大会講演概要 (1996) p.295.
- 19) 藤原直也ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.54, No.1 (2004) p.29.