強ひずみ加工による高機能材料の量産技術開発

大阪産業技術研究所　物質・材料研究部
主任研究員　木元　慶久
（2022 年度 重点研究開発助成 課題研究 AF-2022002-A3）

キーワード：摩擦攪拌プロセス，マグネシウム，水素吸蔵合金

１．研究の目的と背景

１・１　エネルギー安全保障をめぐる国内外の動向

1991 年のソ連崩壊後，原発事故の影響緩和・社会保障の巨額な費用はソ連の一共和国であったウクライナが背負うことになった [1]．ウラジミール・プーチン氏は 1997 年に博士論文「市場関係形成の条件下における地域の鉱物・原料資源的基礎の再生産の戦略的計画」の中で，ロシアが恵まれた天然資源を国家管理下に置き，内政・外交に役立てる意義を強調し，1999 年に大統領に就任した [2]．2020 年，EU では再生可能エネルギー（再エネ）の発電量が全体の 38%に達し，化石燃料を抜き主要電源となった [3]．2022 年 2 月，ウクライナ送電会社はベラルーシ・ロシアの送電網を切り離し，ロシアからの侵攻を機に，3 月に EU の広域送電網に接続し，安定な電力供給を確保した [4]．2026 年 2 月，米国とイスラエルはイランの核・ミサイル施設等に大規模空爆を実施し，イラン最高指導者アリ・ハメネイ師らが殺害された．イランが報復としてホルムズ海峡を事実上封鎖 [5] したことにより，原油供給が不安定化し価格が高騰している．このような国際情勢の下で，外憂に翻弄されない持続可能なエネルギーインフラの構築が世界的に急務となっている．

2011 年に東日本大震災に伴う原発事故を経験した日本では，翌年開始された再エネ固定価格買取制度の追い風を受けて，2021 年時点で全電力に占めるシェアが 2 割を超えた [6]（図 1）．電力構成を火力，原子力，再エネに大別すると，2026 年のホルムズ海峡の封鎖以降，火力発電（2024 年速報値 68%のうち，29%は石炭，32%は LNG，7%は石油等 [7]）の燃料の過半を占める LNG，石油の価格が高騰している．一方，原子力発電は全国の使用済み核燃料プールの占有率が 78%に達しており [8]，特に原発の発電量が最多の関西電力では一部の原発のプールが 2028～2030 年に満杯になる見込みと報じられている [9]．

再エネについては，2018 年の第 5 次エネルギー基本計画以降，主力電源化が掲げられ，今後 2030 年時点で全体の 36～38%，2040 年時点で 4～5 割の再エネを導入する計画 [10] であるが，出力変動が大きい再エネ（太陽光・風力）を大規模かつ季節を超えて長期間貯蔵し利用するには，現行の揚水発電に加え，水素蓄電も有力な選択肢とされる [11]．現在実用または開発中の水素キャリアとしては，高圧水素，液体水素，アンモニア，メチルシクロヘキサン，水素吸蔵合金等があり，それぞれ性能や取扱い易さに一長一短がある [12] が，水素吸蔵合金は危険物や劇物に該当せず，低圧で安全に水素を貯蔵できるため，ビル [13] や店舗 [14] における実証事業や，住宅向けの研究開発 [15] 等，身近な場所での利活用が検討されており，大規模災害時に外部からの電源供給が断たれてもライフラインを維持できる BCP 電源としても期待されている [13]．

１・２　摩擦攪拌技術の高度化

図 2 に摩擦攪拌技術の応用展開を示す．これまで当所では，摩擦攪拌接合（Friction stir welding: FSW）[16] を改質技術に応用した摩擦攪拌プロセス（Friction stir processing; FSP）[17] を高度化し，マグネシウム系水素吸蔵合金の高性能化・量産化を推進する下記の技術開発に取り組んできた．

1）マグネシウム(Mg)合金に大荷重 FSP を適用して高密度な格子欠陥を導入し，水素吸蔵速度を向上させる技術 [18]．
2）FSP を利用して純 Mg の摩擦攪拌部に触媒作用を有する遷移金属を合金化/複合化する技術（摩擦攪拌合金化/複合化，Friction stir alloying/compositing: FSA/C）[19]．

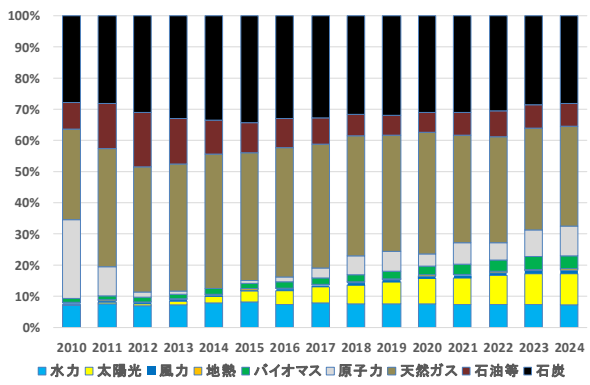


図 1　日本国内の電源構成（発電量）の推移

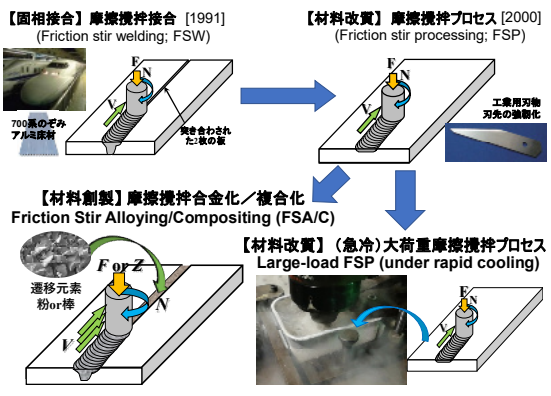


図 2　摩擦攪拌技術の高度化

2．実験方法

2・1　試料作製条件

表 1 に，市販の Mg 合金 AZ31（Mg-3wt.％Al-1wt.％Zn）および ZK60（Mg-5wt.％Zn-0.8wt.％Zr）に適用した FSP 条件を示す．

表 1　AZ31，ZK60 に対する FSP 条件

試料	材料	FSP 条件			
		回転数 rpm	送り速度 mm/min	荷重 kN	雰囲気
C	AZ31	1600	200	9.8	大気
L		200	10	25（大荷重）	大気
LN					液体窒素浴
ZL	ZK60	100	10	44（大荷重）	大気
ZLNF			50		液体窒素浴

ZK60 合金については，異なる強ひずみ加工法（Severe plastic deformation: SPD）である，FSP と高圧ねじり加工（HPT）を施した試料の間で水素吸蔵・放出サイクル特性および格子欠陥構造の比較を行った．HPT は円板（厚さ 0.5～0.8 mm，半径 3～5 mm）に対し，圧力 4 GPa，回転回数 n＝0.25，0.5，1 または 2 の条件にて実施した．

表 2 に，純 Mg と遷移金属（TM）の FSA/C における摩擦攪拌条件を示す．TM は TM1，TM2，TM3，TM4，TM5 の 5 種類とし（知財化検討中のため非公開とする），低入熱条件（#0）または高入熱条件（#1）のいずれかを適用して実施した．FSP により MgB_2 をその場合成する際の B 源には単体の B よりも安価な酸化物 B_2O_3 粉末を用いた．

表 2　純 Mg に対する FSA/FSC 条件

試料	添加材	回転数 rpm	送り速度 mm/min	重複パス数
Mg/TM#0	TM	1000	50	3
Mg/TM#1	TM	1750	50	3
Mg/B_2O_3	B_2O_3	1500	50	2

2・2　組織評価

2・2・1　結晶粒径

FSP の送り方向に垂直な断面試料を作製し，鏡面研磨後に AZ 合金用腐食液（酢酸 20 ml，硝酸 1 ml，エチレングリコール 60 ml，蒸留水 90 ml）[20] または酢酸（99%）を用いて結晶粒界を現出させ，光学顕微鏡（Nikon AZ100）またはレーザー顕微鏡（オリンパス LEXT OLS4100）で撮影した写真に切断法を適用して結晶粒径を評価した．

2・2・2　結晶方位分布

JEOL JSM-7001 SEM-EBSD を用いて，加速電圧 10 kV，照射電流 14 mA にて結晶方位分布を解析した．

2・2・3　底面配向度

X 線回折装置 Rigaku SmartLab を用いて，断面試料の攪拌部に対し，管電圧 40 kV，管電流 40 mA，回折角の範囲 2θ = 20° ～100° の 5 条件にて集中法による X 線回折(XRD)測定を実施し，Mg の六方最密構造の錐面に対する底面の積分強度比 $i = I(0002)/I(10\bar{1}1)$ によって底面配向度を評価した [21]．

2・2・4　転位密度（WH 法）

表 1 に示す 5 種の試料に対し，Williamson-Hall(WH)法 [22] による転位密度の評価を行った．つまり，XRD のピークリストに記載された各ピークの回折角 2θ，半値幅 FWHM（$=\beta$）および波長 λ（0.154 nm，CuKα1 線）から計算した $2\sin\theta/\lambda$ を横軸に，$\beta(\cos\theta/\lambda)$ を縦軸に取った WH プロットの線形回帰により得られた傾きと切片から，ひずみ ε と結晶子サイズ D を求めた．

$$\beta(\cos\theta/\lambda) = \varepsilon(2\sin\theta/\lambda) + D/K$$

ここで K はScherrer定数（=0.89）である．転位密度 ρ は次式により算出した [23]．

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\varepsilon}{Db}$$

線形回帰の前処理として，FWHM＞5(deg)となるピーク（複数ピークの重なりに対応），および，FWHMの相対誤差率が10%を超えたピーク（主に高角度側のピーク）を解析対象から除外し，ε，D，ρ の値のばらつきを抑制した（全試料のWHプロットの決定係数R2乗値＞0.7）．

2・2・5　転位密度（mWH 法）

BRUKER D-8 DISCOVER を用いて，管電圧 40 kV，管電流 40 mA，CuKα1 線（波長 0.154 nm）による X 線回折測定を行い，ZK60 合金の FSP 試料と HPT 試料に対し，modified Williamson-Hall (mWH) 法 [24] により転位密度を算出した．

2・2・6　空孔濃度

空孔濃度は X 線ラインプロファイル解析(XPA)および示差走査熱量測定(DSC)の双方のデータを用いて決定した [18]．XPA には RIGAKU MM9 回転陽極 X 線管を用い，単色 CoKα 線（波長 0.179 nm）により 40° ～130° の角度範囲を測定した．DSC 測定には NETZSCH 204 を用い，昇温および降温速度は 10 K/min とし，温度範囲は室温から 450℃までとした．Bever ら [25] によると，転位に蓄えられたエネルギー E_{disl} は，

$$E_{disl} = Gb^2\frac{\rho}{4\pi\kappa}ln\left[\left(b\sqrt{\rho}\right)^{-1}\right]$$

により与えられる．ここで G はせん断弾性率(17 GPa)，b はバーガースベクトルの大きさ（2.26×10^{-10} m），ρは転位密度(m^{-2})，κは 1 と$(1-\nu)$の算術平均である（ポアソン比 ν ＝0.35）．空孔に蓄えられたエネルギー E_{vac} は DSC 測定から得られる全エネルギー E_{tot} から E_{disl} を差し引くことにより求められ（$E_{vac} = E_{tot} - E_{disl}$），空孔濃度 c_v は次式により算出した．

$$c_v = E_{vac}/(\chi N_A \Delta H)$$

ここで，ΔH は空孔生成エンタルピー（0.79 eV）[26]，χ は試料の質量，N_A はアボガドロ数である．

2・3　水素吸蔵・放出サイクル特性評価

Ar 雰囲気グローブボックス内において，HPT および FSP を受けた板材の変形領域を金属やすりで削り出し，切粉をジーベルツ装置の試料容器に封入した．水素吸蔵・放出サイクル測定は，一定温度 350℃のもと，水素圧力約 1 MPa に昇圧（水素吸蔵）および真空への降圧（水素放出）を最大 100 サイクル繰り返した．

第 1 吸蔵サイクルにおける各試料の水素吸蔵速度の指標として，JIS H 7202 を参考に，80%水素化反応速度 W_{80} を定義した．本研究では純 Mg の理論水素吸蔵量を 100%として（C_{100}=7.6 wt.%H_2），80%に相当する水素化量 C_{80}=6.1 wt.%H_2 を，それに達するまでの時間 t_{80} で除することにより W_{80} を算出した（$W_{80}=C_{80}/t_{80}$）．水素化量が 6.1 wt.%H_2 に達しなかった一部の試料では，各試料が測定時間内に示した最大水素化量 C_{max} を，それに達した時間 t_{max} で除すことにより水素化反応速度 W を算出した（$W=C_{max}/t_{max}$）．

3．実験結果

3・1　大荷重 FSP による AZ31 合金の水素吸蔵速度向上

AZ31 合金の摩擦攪拌部から削り出した切粉の水素吸蔵特性を図 3 に示す．大荷重 FSP の適用により水素吸蔵速度は高速化し（試料 L），液体窒素急冷の適用により更に加速された（試料 LN）．表 3 に示すとおり，試料 L および試料 LN の 80%水素化反応速度は，従来条件による FSP 試料（試料 C）のそれぞれ約 2 倍，約 3 倍であった．

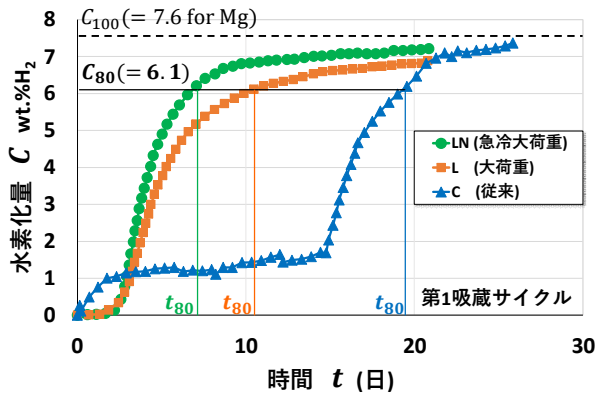


図 3　AZ31 攪拌部から削り出した切粉の水素吸蔵特性

図 4 に，AZ31 合金攪拌部断面のレーザー顕微鏡像，EBSD による IPF マップを示す．表 3 にレーザー顕微鏡像に切断法を適用して評価した攪拌部の結晶粒径を示す．大荷重条件の採用により，結晶粒径は従来条件の 19 μm から 7.3 μm まで微細化した．EBSD（IPF）マップによると，従来条件および大荷重条件の試料（C, L）は再結晶組織，急冷大荷重条件の試料（LN）は加工組織の様相を呈した．（LN の組織は結晶粒界が識別しにくいため，結晶粒径の値は参考値とする．）これに対応して，表 3 に示すように，試料 LN の転位密度は試料 C および試料 L と比較して一桁高く，底面配向度の値も有意に高くなった．

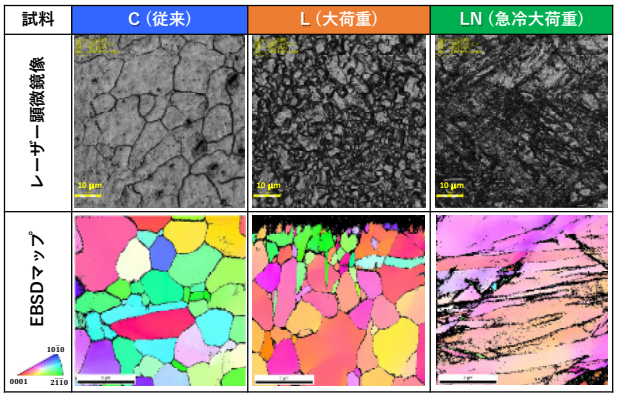


図 4　AZ31 合金攪拌部のレーザー顕微鏡像・EBSD マップ

表 3　水素化反応速度と微細組織因子

試料	説明変数			目的変数
	結晶粒径 μm	転位密度 m^{-2}	底面配向度	水素化反応速度 wt.%H_2/s
C	19	1.4×10^{14}	0.13	3.7×10^{-6}
L	7.3	2.5×10^{14}	0.27	6.8×10^{-6}
LN	(9.9)	7.8×10^{14}	0.41	1.0×10^{-5}
ZL	11	2.2×10^{14}	0.14	8.3×10^{-6}
ZLNF	8.6	2.5×10^{14}	0.54	5.0×10^{-6}

これらの微細組織因子が水素吸蔵速度に及ぼす影響の有意性を確認するため，水素化反応速度を目的変数とし，結晶粒径 D，転位密度 ρ [m^{-2}]，底面配向度 i を説明変数とする重回帰分析を実施した．観測数 5 の重回帰分析により得られた水素化反応速度 W [wt.%H_2/s]の予測式は，

$$W = 2.4\times10^{-6} + 3.8\times10^{-5}d^{-1} + 9.5\times10^{-21}\rho - 8.1\times10^{-6}i$$

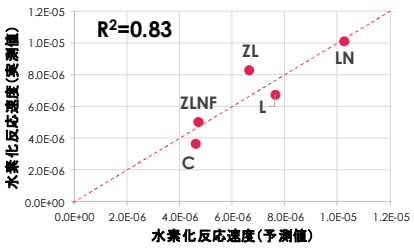


図 5　実験値と予測値の散布図

と表され，重決定係数（目的変数を説明できた割合）は 0.83 であった．各説明変数（微細組織因子）の影響の有意性を示す t 値の絶対値を表 4 に示す．結晶粒径，底面配向度と比較して，転位密度の影響の有意性が高いことが分かる．

表 4　水素化反応速度に及ぼす各微細組織因子の影響の有意性

微細組織因子	結晶粒径	転位密度	底面配向度
t 値の絶対値 （割合）	0.91 （23%）	2.07 （52%）	1.01 （25%）

3・2　ZK60 合金への大荷重 FSP による水素吸蔵・放出サイクル特性向上

ZK60 合金に対して異なる SPD，様々な加工度（相当ひずみ）で試料を作製し，格子欠陥構造（空孔，転位，結晶粒界）と水素吸蔵・放出サイクル特性の相関解明を試みた．

図 6 に，同程度の相当ひずみ（約 6 程度．相当ひずみの算出方法 [18]）にて加工された FSP 材と HPT 材から削り出した切粉の水素吸蔵・放出サイクル特性を示す．HPT 材では最初の 10 サイクル程度で 3h 時点の水素化量が急減している一方，FSP 材では 100 サイクル後も約 6 wt.%H_2 の水素化量を維持した．図 7 に各試料の第 100 吸蔵サイクル特性を示す．HPT 材は相当ひずみを 2.2 から 12.6 まで上げても同程度の水素化量にとどまった一方，FSP 材はいずれの HPT 材よりも優れたサイクル特性を示した．

表 5 および表 6 に，各温度区間における転位密度および空孔濃度の減量をそれぞれ示す．SPD を受けた Mg 合金の DSC の先行研究 [27,28] によると，格子欠陥が消滅する温度域は格子欠陥の種類によって異なり，Tm を絶対温度の融点として，単一・二重空孔が 0.35～0.40 Tm（-24～100℃），亜粒界（小傾角粒界）の一部を構成する転位が 0.55Tm（183℃）付近，転位・結晶粒界（大傾角）を構成する空孔凝集体が 0.72～0.87Tm（300～370℃）とされている．

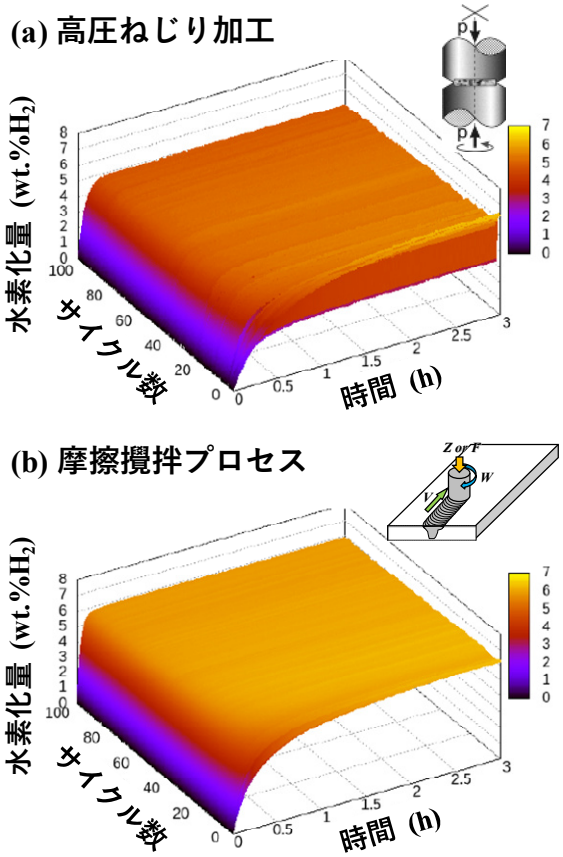


図 6　同程度の相当ひずみで加工された FSP 材と HPT 材から削り出した切粉の水素吸蔵・放出サイクル特性

これらの知見を踏まえると，HPT 材には Δc_{RT-200}=1.3～3.3×10^{-4} の，FSP 材には 5.5×10^{-4} の濃度の単一・二重空孔が存在し，HPT 材には $\Delta\rho_{RT-200}+\Delta\rho_{320-450}$ = 0.29～0.33×10^{15} m^{-2} の，FSP 材には 0.54×10^{15} m^{-2} の転位（亜粒界あるいは小傾角粒界の一部を構成）が導入されていたことになる．しかしながら，今回の水素吸蔵・放出サイクル測定は 350℃にて実施したため，以上の格子欠陥は 350℃の温度下においては消滅しており，サイクル特性の向上には寄与し得ない．350℃以上の温度域においても安定に存在しうる空孔凝集体（転位，大傾角結晶粒界を構成）の空孔濃度が，HPT 材（10^{-4} オーダー）と比較して FSP 材では 1 桁高濃度（10^{-3}）であったことが，FSP 材に優れたサイクル耐性をもたらした主因と考えられる．この仮説が正しけれ

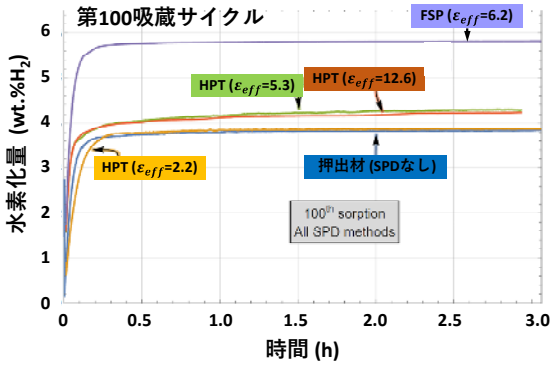


図 7　HPT 材，FSP 材および押出材から削り出した切粉の第 100 サイクル水素吸蔵特性

表 5　各温度区間における転位密度の減量 $\Delta\rho$ に及ぼす SPD の種類と加工度の影響

$\Delta\rho$ [10^{15} m^{-2}]			$\Delta\rho_{RT-200}$ 0.4-0.6 T_m	$\Delta\rho_{200-320}$ 0.6-0.7 T_m	$\Delta\rho_{320-450}$ 0.7-0.8 T_m
SPD	条件	ε_{eff}			
HPT	0.25 回転	3.3	0.09	0.24	0
	0.5 回転	6.5	0.18	0.15	0
	1 回転	13.1	0.12	0.24	0
	2 回転	45.3	0.19	0.10	0
FSP	10 mm/min	6.2	0.27	0.27	0

表 6　各温度区間における空孔密度の減量 Δc_{vac} に及ぼす SPD の種類と加工度の影響

Δc_{vac}			Δc_{RT-200} 0.4-0.6 T_m	$\Delta c_{200-320}$ 0.6-0.7 T_m	$\Delta c_{320-450}$ 0.7-0.8 T_m
SPD	条件	ε_{eff}			
HPT	0.25 回転	3.3	1.3×10^{-4}	0	2.6×10^{-4}
	0.5 回転	6.5	3.3×10^{-4}	0	6.0×10^{-4}
	1 回転	13.1	2.7×10^{-4}	0	2.3×10^{-4}
	2 回転	45.3	2.5×10^{-4}	0	5.8×10^{-4}
FSP	10 mm/min	6.2	5.5×10^{-4}	0	1.1×10^{-3}

ば，水素吸蔵・放出サイクルにおいて水素の高速拡散経路として働く空孔凝集体を高濃度に導入し，水素吸蔵合金の作動温度において安定に存在させることが，優れたサイクル耐性を有する水素吸蔵合金の設計指針となり得る．

3・3　遷移金属の摩擦攪拌合金化・複合化による Mg 系水素吸蔵合金の高性能化および量産化

図 8 に，純 Mg と遷移金属（4 種）による摩擦攪拌合金化/複合化(FSA/C)試料の攪拌部から削り出した切粉の水素吸蔵特性を，AZ31 および ZK60 の（急冷大荷重）FSP 試料の結果と合わせて示す．

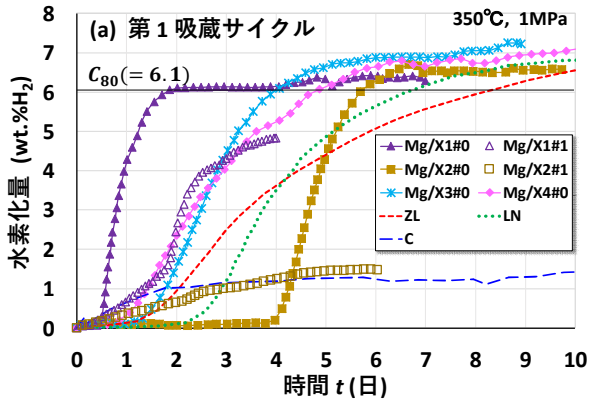


図 8　純 Mg と遷移金属による摩擦攪拌合金化/複合化試料の攪拌部から削り出した切粉の水素吸蔵特性

Mg/X2#1 を除く FSA/C 試料は，AZ31 および ZK60 の各種 FSP 試料よりも速く C_{80}（=6.1 wt.%H_2）に到達し，遷移金属の触媒効果が表れ，最速の Mg/X1#0 では水素化反応速度 W_{80} が LN（AZ31 急冷大荷重 FSP 試料）の 3.4 倍（AZ31 従来条件 FSP 試料 C の 9.5 倍）に高速化した．X1 以外の遷移金属については遷移金属元素による大きな差異は見られず，むしろプロセス条件（#0 が低入熱，#1 が高入熱）による差異が顕著であった．現在，これらの試料の水素化反応速度に及ぼした微細組織因子の影響について，重回帰分析等を用いて解析を進めているところである．

FSA/C と従来製法（アトライタミル[29,30]，ボールミル[31]による機械的合金化）との間で生産速度および電力コストを表 7 において比較した．FSA/C の生産速度，電力コストの算出方法は文献 19 を参照されたい．

表 7　水素吸蔵合金製造時の生産速度・電力コスト比較

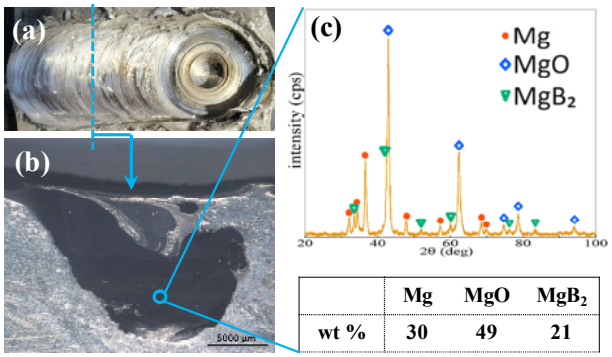
プロセス	FSA/C		アトライタミル，ボールミル		
ケース	Case1	Case2	Case3	Case4	Case5
材料	Mg/X1 (10mmt)	Mg/X5 (40mmt)	MgH_2/ Zr-Ni	MgH_2/ NbO_5/C	$LiNH_2$/ MgH_2
処理質量 g	10	165	556	500	3300
処理時間	288 s	432 s	116 h	72 h	106 h
消費電力量 kWh	0.386	0.405	–	–	161
生産速度 kg/日	0.88	12	0.12	0.17	–
電力コスト¥/kg	679	43	–	–	856

FSA/C の生産速度はアトライタミル（工業スケール）の 1～2 桁高速であり，電力コストは 10 mm 厚の Mg では大型ボールミルと同等，40 mm 厚ではその 1/20 程度である．

3・4　摩擦攪拌プロセスによる超伝導材料 MgB_2 の合成

MgB_2 は 2001 年に国内で発見[32]された，液体水素温度（20K）下で超電導となる材料である（遷移温度 39 K）．摩擦攪拌部における高温，高圧，強ひずみの作用を利用した MgB_2 のその場高速合成の可能性を検討した．

図 9 に純 Mg と B_2O_3 粉末の摩擦攪拌部における（a）表面概観，（b）断面マクロ組織，（c）微小部 X 線回折スペクトルおよび簡易定量結果を示す．



	Mg	MgO	MgB_2
wt %	30	49	21

図 9　純 Mg と B_2O_3 の摩擦攪拌による MgB_2 のその場合成

生成した MgO と MgB_2 のモル比は 2.7:1 であり，3:1 に近いことから，下記の反応の進行が示唆された．

$$4\ Mg + B_2O_3 \rightarrow 3\ MgO + MgB_2$$

これは液相法では確認されている反応であり[33]，従来の固相法（反応焼結）では数時間を要する反応が摩擦攪拌では約 2 分で進行した．MgB_2 の単離方法の検討，超電導特性の評価等が今後の課題である．

4．結び

外憂に翻弄されない持続可能なエネルギーインフラを構築し，カーボンニュートラル実現を加速するため，強ひずみ加工の一種である摩擦攪拌プロセスにより水素吸蔵合金および超電導材料を創製する技術開発を実施した．

1)　（急冷）大荷重摩擦攪拌プロセスにより水素の高速拡散経路となる格子欠陥を高密度に導入することにより，水素吸蔵速度を加速し，サイクル耐性を向上できる．
2)　摩擦攪拌部に触媒作用のある遷移金属を複合化/合金化することにより，水素吸蔵速度を加速できる．
3)　摩擦攪拌合金化/複合化は水素吸蔵合金の製造時間および電力コストの桁レベル低減が可能である．
4)　摩擦攪拌部における高温，高圧，強ひずみの作用により，超電導材料 MgB_2 を固相合成できる．

謝　辞

本研究は天田財団一般研究開発助成（AF-2014109），重点研究開発助成（AF-2022002-A3），トヨタモビリティ基金水素社会に向けた革新研究助成（2019 年度 II.水素キャ

リア),池谷科学技術振興財団単年度研究助成(0361017-A)の助成を受けた．ここに深謝する．

参考文献

1) KUR REPORT OF KYOTO UNIVERSITY RESEARCH REACTOR INSTITUTE 5 (2016), iii-405.
2) 木村 汎, プーチンのエネルギー戦略, 北星堂書店 (2008).
3) Charles Moore, European Electricity Review 2022.
4) 瀧口 信一郎：月刊事業構想 2022 年 6 月号.
5) 朝日新聞 2026 年 3 月 3 日.
6) 経済産業省資源エネルギー庁 総合エネルギー統計時系列表（参考表）.
7) 経済産業省資源エネルギー庁 “燃料調達をめぐる動向と電力・ガスの安定供給について” 2026 年 3 月 27 日.
8) 朝日新聞 2026 年 4 月 2 日.
9) 読売新聞 2026 年 4 月 18 日.
10) 経済産業省資源エネルギー庁 第 7 次エネルギー基本計画 (2025).
11) International Energy Agency, Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells (2015), p.20.
12) 市川貴之, 科学と工業 100 (2026), 2.
13) 瀬川裕太, 下田英介, 清水建設研究報告 99 (2021), 105.
14) 日立評論 104 (2022), 306.
15) 日本経済新聞 2023 年 7 月 14 日.
16) W.M. Thomas, E.D. Nicholas, J.C. Needham, M.G. Murch, P. Templesmith, C.J. Dawes, International Patent Application No. PCT/GB92/02203 and GB patent application No. 9125978.8 (1991).
17) R. S. Mishra and Z. Y. Ma, Mater. Sci. Eng., R 50 (2005), 1.
18) P. Cengeri, Y. Kimoto, M. Janoska, Z. Abbasi, Y. Morisada, H. Fujii, N. Enzinger, Ch. Sommitsch, G. Boczkal, G. Krexner, M.J. Zehetbauer, E. Schafler, J. Mater. Sci. 59 (2024), 5906.
19) 木元慶久, FORM TECH REVIEW 31 (2022), 34.
20) Y. Tamura, T. Haitani, E. Yano, T. Motegi, N. Kono, E. Sato, Mater. Trans.43 (2002), 2784.
21) 桐本雄市, 福家幸佑, 会田哲夫, 根本泰則, 池田実, 田畑裕信, 栗原英紀, 鈴木真由美, 軽金属 73 (2023) 537.
22) G.K. Williamson, W.H. Hall, Acta Metall., 1(1953), 22.
23) G.K. Williamson, R.E. Smallman, Philos. Mag. 1 (1956), 34.
24) T. Ungár, A. Borbély, Appl. Phys. Lett. 69 (1996), 3173.
25) M.B. Bever, D.L. Holt, A.L. Titchener, Prog. Mater. Sci. 17 (1973), 5.
26) P. Tzanetakis, J. Hillairet, G. Revel, Phys. Stat. Sol. (b) 75 (1976), 433.
27) Van den Beukel A(1969), in: Vacancies and interstitials in metals, North Holland, Amsterdam, p.427.
28) M. Zehetbauer, Key Eng. Mater. 97-98 (1994), 287.
29) B. Molinas, A.A. Ghilarducci, M. Melnichuk, H.L. Corso, H.A. Peretti, F. Agresti, A. Bianchin, S. Lo Russo, A. Maddalena, G. Principi, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009), 4597.
30) M. Verga, F. Armanasco, C. Guardamagna, C. Valli, A. Bianchin, F. Agresti, S. Lo Russo, A. Maddalena, G. Principi, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009), 4602.
31) A. Agostini, N. Belmonte, A. Masala, J. Hu, P. Rizzi, M. Fichtner, P. Moretto, C. Luetto, M. Sgroi, M. Baricco, Applied Energy 215 (2018), 1.
32) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature 410 (2001), 63.
33) 特許第 4009713 号 (2007).