

回転液中紡糸法の今後の展開 ～ガス中紡糸回転液中巻取法を一例に

小野 芳樹*

Future Developments of the In-Rotating-Liquid Spinning Process
～Giving an Example of the Spinning in Gas Followed by Winding in Rotating Liquid

Yoshiki ONO

Synopsis : Future developments of the In-Rotating-Liquid Spinning Process (INROLISP) was discussed with reviewing past results. Following counter-measures will be necessary to come into wide use but their order of priority shifts according to each purpose: 1) using a melting process to prevent melt from contamination (ex. the cold crucible melting), 2) improving the inner surface in the nozzle (ex. metal-oxide liner on metal-base), 3) controlling the oxide skin on the jet, 4) lowering density and adjusting the cooling ability in the coolant, 5) analyzing and controlling for solidification morphology under the boundary-layer separation between jet and coolant, 6) raising the observation technique of the jet, 7) speedy taking as-spun wires out of the drum. The INROLISP should not be expected to become all-round process but should be variously modified to be suitable for each purpose. As an example the spinning in gas process, which can make unidirectional solidification, was proposed. In the course of developing, it is important not to lose what merit is expected in the spinning process.

Key words: in-rotating-liquid spinning; spinning in gas; jet stability; rapid solidification.

1. はじめに

回転液中紡糸法（大中法）^{1,2)}は、金属の溶融紡糸法の一つである。構成の概略を Fig. 1 に示す。基本的なプロセスは、回転する円筒ドラムの内壁に水などの液体が遠心力によって層状に保持された回転液層面へ、ノズル（兼坩堝）を近接させ、ノズルより噴射した溶融金属ジェットを液層で冷却し、固化した線状金属を遠心力でドラム内壁に押える状態で巻取るものである。

また、次のような特長を有するプロセスである。

- (1) 通常の塑性加工が困難な材料における、円形断面を有する金属細線の作成可能性。

- (2) 溶融金属の急速冷却による、新相（非平衡相）や新組織の発現可能性。

ここで、“円形断面”“細線”“急速冷却”等の定義が曖昧ではあるが、後述の引用例を以ってその範疇としたい。少なくとも、薄帯作成法として代表的なロール法³⁾により得られる形状とは異なる範疇である。なお、タイトルが「溶融紡糸」或いは「メルトスピニング」とされた論文は、大抵はロール法に関するものである。回転液中紡糸法に関する論文は、タイトルにその固有名が記載され、区別されているようである。

回転液中紡糸法は、(Fe,Co)-Si-B系⁴⁾、Sn-Pb-Ag系⁵⁾等で実用化され、上記特長を持った実用プロセスとして希少な存在である。本法が考案されて以来二十余年、種々の合金系が検討されて来たが、最近実用化されたものの以外の公表が見られない。

そこで今回執筆の機会を得たので、本法の現状を振り返り、今後の展開可能性を考えると共に、一つの方向性として著者らのガス中紡糸回転液中巻取法を例示する。

2. 回転液中紡糸法の現状と今後の可能性

2.1 検討された合金系とその内容の変遷

Table 1 はこれまでの文献を主な内容別に区分し、時系列的に示したものである。括弧内に示した文献番号の下段に

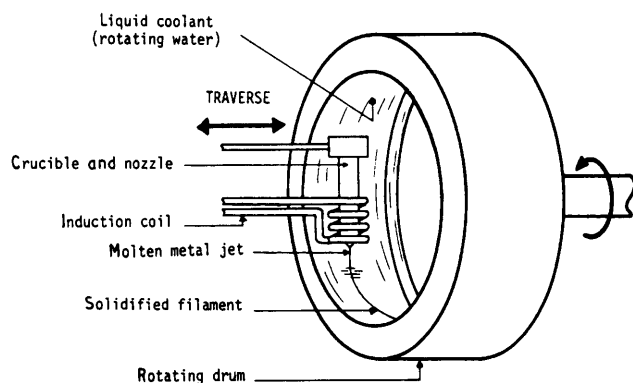


Fig. 1. Schematic illustration of the In-Rotating-Liquid Spinning (Ohnaka) Process.⁴⁶⁾

Table 1. The chronology of public documents for the In-Rotating-Liquid-Spinning process.

Year	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003~
Division																							
Nozzle's improvement	Entry form (Ref. No.): Nozzle material Alloy system* / Wire dia.(Nozzle dia.)[μm] * Italic characters are Amorphous																						
Spinning condition	(1)(2): sus316 Quartz Pb-200/500 Pd-Si(-Cu)/56~100 (8)(9): Quartz, Ruby Pd-Si(-Cu)/65~300 Fe-Si(-B(-M))/150~270 Co-Si(-B(-M))/70~120 Fe-Si-P/- Fe-P-C/150 (M=IV-VIII gr. Trans. Metal)																						
Jet stability	(24): Quartz Pb-Sb/130 (29): Quartz Pb-Sb/130 (33): Quartz Fe-Ni-Si-C/(89~243) (37): --- Fe-Ni-Si-C/130~140 (34): --- Al-Cu/(100~130) Fe-Si-B/(100~130) (27): Quartz Ni-Si-B-Al/95~198 (28): Quartz Ni-P-B-(Al,Zr)/78~160 (36): Quartz Cu-Be-Fe/(100~190) (45): Al2O3-coated Ti-Ni-Be/(150~250) (50): BN Pd-Cu-Si/60~300 Fe-(Si,Ni)-B/60~300 (48): Quartz Cu-Be-Fe/100~190 Fe-Si/60~300 Cu-Al/60~300 Ni-Al/60~300 (43): BN Sn-Al(-Si)/60~300 Fe-(Si,Ni)-B/60~300 Ni-Al/60~300 (41): SKD4 Al/500~2000 (42): SKD4 Al-Zr-Si/1200 (56)(57): Pyrex Pb-Zn/(100,200) (65)(58): Quartz Fe-Si-B/(100~250) (59): Quartz Sn-Pb/(140~300) Fe-Si-B/100~250 (62): Quartz Fe-Si/67~125 (67): Quartz Fe-Si/67~125 (60): --- Fe-Co/50 (63): Quartz Fe-Si/50~100 (66): Quartz Ni3Al/75~100 (65): Pyrex Pb, Zn/(100,200)																						
Structures	(12): Quartz Fe-Mn-Al-C/70~200 (16): Quartz Fe-Si(-C)/100~200 Fe-Si/90~150 (25): Quartz Fe-Si/90~150 (7): Ruby Pd-Si-Cu/80~300 (13): Quartz Ni-Al-X/85~190 (X=Cr,Mn,Fe,Co,Si) Al-Si(-Be)/- (10): Ruby Fe-P-C/80~230 (14): --- Mn-Al-C/70~150 (20): --- Fe-Si-B/130~250 (18): Quartz Ni-Al-X/80~180 (X=Fe,Co) (26): --- Fe-Ni-Cr-Si-C/- (31): --- Pd-Si/- (15): --- (Fe,Co)-Si-B-M/100~120 (M: IV-VII gr. Trans. Metal) Fe-P-C/100~120 Pd-Cu-Si/100~120 (P,Pd)-Ni-P/100~120 (17): Quartz Fe-Mn-Cr-Al-C/- (23): --- Fe-Si-B/100 (35): --- Fe-Si-B/130 Co-Cr-Si-B/(120)																						
Properties	(19): Quartz Fe-O-Si(-Ni)/200 Cu-Mn-Al/40~120 (30): Quartz Cu-Mn-Al/40~120 (46): Quartz Fe-Si/70~130 (47): --- Fe-Si/70~130 (40): Quartz Fe-Si/70~130 (51): Graphite Ti-Ni-Cu/(140) (54): --- Cu-Cr/195,200 (64): Quartz Co-Cu-Be/(50~280) (61): --- Au,Ag,Pd/100~1000 (72): Quartz LaNi5/150~500 (73): Carbon LaNi5/500 (74): --- Sn-Bi/300~1000 (71): --- Ti-Ni-Cu-(Zr,Hf)/200 Co-Cr-Mo/200 (75): ---																						
Taking wire out of drum	(32): --- Sn-Pb(-Ag, Bi, In)/90~150 (39): --- Fe-Si-B/100 (49): --- Fe-Si-Al/100 AlSn-Pb-Cu-Be-Co-Cu-Be/(100~130)																						
Cutting jet into short wires	(76) Cold-drawing (94) High-gradient magnetic separators (77) Fatigue tests (78) Momentary hot-drawing (82) Mesh screens (92) Distance sensors/Large Barkhausen effect (99)(100) Measurement of magnetostriction (95) Pulse generator elements/Large Barkhausen or Matteucci effect (101) Digitalizer, Tablet/Matteucci effect (102) Digitalizer, Tablet/Matteucci effect (103) Various sensors/Magnetometer or Stress-Impedance effect (110) Magnetic bar-code sensor (111) Magnetic anisotropy imaging (112) Eddy current inspection (113) Gyromagnetic effect micro-motor																						
Applications of (Fe,Co)-based amorphous wires	(76) Cold-drawing (94) High-gradient magnetic separators (77) Fatigue tests (78) Momentary hot-drawing (82) Mesh screens (92) Distance sensors/Large Barkhausen effect (99)(100) Measurement of magnetostriction (95) Pulse generator elements/Large Barkhausen or Matteucci effect (101) Digitalizer, Tablet/Matteucci effect (102) Digitalizer, Tablet/Matteucci effect (103) Various sensors/Magnetometer or Stress-Impedance effect (110) Magnetic bar-code sensor (111) Magnetic anisotropy imaging (112) Eddy current inspection (113) Gyromagnetic effect micro-motor																						

合金系、その右には得られた線の直径（括弧付の場合は使用されたノズル径）、文献番号の右には使用されたノズル材質を記した。応用については、Fe, Co基非晶質線の例を示し、文献番号の後に用途を記した。また、総説的な文献は除外した。

大中等²⁾は、最初回転液層に水道水を用いた為、回転「水」中紡糸法と命名された。当初彼らは、大気中や静止水中にPbジェットを噴射した結果⁶⁾を基に、それらの方法では得られ難い線径100 μm 以上の連続線の製造や非晶質細線の製造を意図して回転水中紡糸法を考案し、Pd合金で円形断面の非晶質線を得た。1980年代は、これを起点に種々の合金が検討され、得られた線の特性を主とする報告が多数なされた。本表以外にも多数の口頭発表があり、この時期は素材開拓期と言える。この内、Fe, Co基非晶質線は他系に先立って応用検討が始まり、現在も具体的な磁気応用製品に向けた特性評価が報告されている。1990年代に入ると、線の形成および冷却の機構解析と紡糸性の工夫に関する報告が増え、その為90年代後半は既に紡糸実績の有る合金を用いた検討が多い。これにより連続線の作成安定性やプロセスの汎用性を考える時期を迎えた事がうかがえる。2000年以降は、Fe, Co系非晶質線の磁気特性の応用に関する多数の報告が継続されている一方、他の合金系の検討報告は非常に少ない。これには、以下の様な事情が推察される。

- ① 融点或いは活性成分濃度が高い合金ほど、合金溶製時のつばや紡糸時のノズルによる溶湯の汚染が起き易く、ノズルが詰まらず安定に噴射可能な合金が限られる。
- ② 噴射は可能でも、従来から云われる紡糸パラメータを制御管理するだけでは、連続線は得られない。
- ③ 連続線は得たが、直線性や円形性、長手方向における直径や断面形状の変動等があり、伸線（塑性）加工材に比べ丸線としての特長が十分でない。
- ④ 寸法効果、急冷効果が発揮されず、得られた特性が従来材と大差ない。
- ⑤ 装置の基本構成はバッチ生産方式であり、量産性が低い。

そこで次項から、この様な問題を観点に従来例を眺め、今後の可能性を探ってみる。

なお、応用開発上の課題は別の機会に譲るが、上記問題への対応は応用開発にも繋がる。また実用化されたFe, Co基非晶質線には、Table 1に示す様に幾多の応用検討例があり、応用上で生じた問題を伸線加工や熱処理等、紡糸後の工程開発により種々解決し現在に至っている事がうかがえる。回転液中紡糸法で得た特長を基とした製品開発の歩みとして、これらを参考にされたい。

2・2 供給合金の溶製条件

紡糸に供する合金の溶製法が記述された論文は、多くが

アルミナ等の焼結セラミックス製坩堝内で誘導溶解し、これを石英ガラス管等に吸い上げ棒状のインゴットを作成している。この場合、溶製温度が高く、活性な成分が多い溶湯ほど、坩堝や吸上げ管との接触により汚染される可能性が高くなる。汚染により生じた介在物は、ノズル詰まりやジェットの不安定要因になり易い。一方、Ti系⁵¹⁾ LaNi₅⁷²⁾ではアーク溶解法を実施している。アーク溶解炉の坩堝（ハース）は通常水冷式の金属製であり、セラミックス坩堝使用時の懸念が無くなる。また、プラズマスカル溶解¹¹⁴⁾、コールドクルーシブル誘導溶解¹¹⁵⁾等も有用と考えられる。他に、溶製用原料のスケールは溶湯内部に巻き込まれる可能性が有り、原料の前処理にも配慮が必要であろう。溶湯の汚染防止対策は多方面で期待されるところが多いが、これらの配慮を惜しまぬ事が紡糸可能範囲の拡大や生産性向上に繋がるだろう。

2・3 ノズル材質

ノズル材質は、溶湯との接触界面で合金溶製坩堝と同様の問題を持ち、ジェットの性状や噴射成否をも決める重要な因子である。しかしノズル材質が噴射特性に及ぼす影響を系統的に検討した報告は見られない。Table 1に示したように、使用されたノズル（兼坩堝）の材質はほとんどの場合石英かパイレックス（硼珪酸）製のガラスである。当初はルビー⁷⁻¹¹⁾も使用された。PbやAl等の低融点金属で直径200 μm 程度以上の線の検討にはSUS316^{1,2)}、SKD4^{41,42)}が用いられている。従来石英が使用されていた合金系とNi₃Alには焼結窒化硼素^{43,50)}も使用されている。Ni₃Alに対して石英ガラスの使用は、耐熱性やAl成分との反応性の点で厳しいようである⁶⁶⁾。Ti系には黒鉛が使用されている^{44,51)}。LaNi₅はカーボンノズルにより線の特性改善が見られる⁷³⁾。さらにTi系においては黒鉛以外に、アルミナコート⁴⁵⁾や、Ti-Al合金基材の表面を酸化処理して形成されたTiO₂を主体とする膜によって、溶湯との濡れ性の改善が考案されている⁵²⁾。

酸化物セラミックス系は熱衝撃割れが起き易いし、窒化硼素や黒鉛は溶湯の高速な流れによってノズル内壁が削れ易く、ジェットへのノズル成分の混入やノズル径の拡大等、紡糸性や線の特性に対する不安定要因となり易い。コーティングは母体との熱膨張差による剥離等が懸念され、材質の組合せが難しいが、TiO₂膜の様な傾斜機能的対策は、他の合金系でも応用可能であろう。

2・4 ジェットの挙動

2・4・1 ノズル出口直下（気層中）のジェット

本プロセスの装置構成上、ジェットはノズルより噴出された後ある間隔（液層面への入射角度にもよるが、3mm程度以上）の気層を通過後に液層に突入するのが通常である。ノズル出口から液層面までの距離（以下 L_{GAP} ）は小さいが、その間の挙動は重要である。

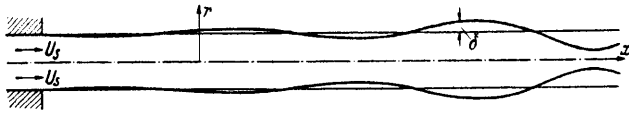


Fig. 2. Schematic illustration of the inviscid jet breaking into drops.¹¹⁷⁾

(1) ジェットの滴化破断

金属溶湯は、高分子流体に比べ低粘性で表面張力は高く、そのジェットは外力の影響を受けやすい。高分子の熔融紡糸が、熱で柔らかくした糸を引き伸ばしながら固めるイメージに対し、金属では、水流が滴状に変形破断する前に素早く線状に凍らせるようなものであり作りにくい。この様な低粘性ジェット（層流域）の滴状化破断は、Rayleigh¹¹⁶⁾や Fig. 2 を示した Weber¹¹⁷⁾の理論に代表され、真空中に噴射された場合次式に整理する事が出来る。

$$L_{BU} = K \cdot V_j \cdot (\rho \cdot D_n^3 / \gamma)^{1/2} = K \cdot D_n \cdot We_{II} \cdots \cdots (1)$$

ここで、 L_{BU} ：破断長、 K ：係数、 V_j ：ノズル出口でのジェットの平均線速度、 ρ ：ジェットの密度、 D_n ：ノズル径、 γ ：ジェットの表面張力である。また $We_{II} = (\rho \cdot D_n \cdot V_j^2 / \gamma)^{1/2}$ とした。Weber¹¹⁷⁾は(1)式に粘性に関する項を加えた式も導き $K=12$ と求めたが、粘度が小さい場合は(1)式に帰着する。また高橋と北村¹¹⁸⁾は、鉛直下方に噴射した場合の重力作用による縮流も考慮して(1)式を修正している。例えば(1)式に Fe-5mass%Si の物性値⁶³⁾を代入し、 $K=12$ 、 $D_n=100 \mu\text{m}$ 、 $V_j=5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ とした時の L_{BU} は 4 mm 程度となり、回転液層に進入する前に破断する可能性がある。

これに対し大中と福迫⁶⁾は、大気中に噴射した Pb ジェットの場合、実測により Weber や高橋らの 2~4 倍以上大きい結果を得、これは酸化皮膜による変形抑制効果と考えた。また Si, Al, Be, Ce 等の酸化物を形成しやすい元素が合金中に存在すると、ジェットの安定化に寄与する事が示唆された¹¹⁹⁾。酸化皮膜の有効性は各研究者によって示唆され、表 1 から上記元素を含む合金系が非常に多い。また、上記元素を含まない Fe-Co 系では、紡糸機全体を Ar-O₂ 混合ガス雰囲気とし、ノズルから回転液層面までの間でジェットに酸化皮膜を形成する方法が考案されている⁶⁰⁾。著者ら^{63,68)}は、上記元素を含んだ合金を酸化性ガス中に噴射すると線を形成するが、非酸化性ガス中に噴射すると粒子となり、この場合(1)式の K は 10~20 の範囲内と見積もった。この様に、酸化皮膜はジェットの安定化に寄与するものと考えられる。

また、上記元素の酸化物は石英ノズルとの反応を抑える効果もあるとされた¹¹⁹⁾が、合金の液相線温度や溶湯過熱度が高いほど坩堝内に酸化物が生成する等、必ずしも有効とは言えないようである^{25,59,64,66)}。つまりジェットの安定化に有効な酸化皮膜も、坩堝内およびノズル出口では過剰

生成しない様に噴射条件を配慮しなければならない。

(2) ジェットの縮流

鉛直下方に噴射されたジェットは縮流によりノズル出口よりも下方で加速する可能性がある。倉林¹²⁰⁾は、ジェットの内部および大気との摩擦を無視できる場合、縮流は We_{II} が 3 以上の条件なら液体の性質による違いはほとんど無視でき、そのプロファイルは V_j と D_n およびノズルからの距離によりほぼ決定されるとし、水やアルコールの実験によりこれを確認した。しかし合金溶湯では、大中ら⁸⁾が Pd-Si-Cu の大気中鉛直下方の噴射実験で観察した縮流や、高松ら⁵⁷⁾が Fe-Si-B と Pb についてノズルから下 10 mm でのジェットの速度増加を観測した結果を見ると、 We_{II} が 3 以上でも縮流の程度が各合金により異なるようだ。これは噴射後の酸化皮膜の形成性やその強度等の性質が各々異なるからであろう。ただしいずれもノズル出口より下方 5 mm 以上で約 10% 以上加速する事がうかがえる。一方これらの観測結果は、大気との摩擦条件が回転液中紡糸法と異なる点に注意が必要である。またジェットが終速度で走行する場合は不明である。縮流の程度が合金系の酸化膜の性質によって異なるならば、回転液層面直上での速度も種々異なる事を意味し、次項で示す様に巻取（液層）速度の設定、つまりは線の形成性に影響を与える。

以上の様に、気層におけるジェットの挙動はその酸化皮膜により大きく影響され、ノズル近傍での酸化膜の制御が新たな合金系の紡糸可能性を広げるキーとなろう。

2・4・2 回転液層におけるジェット

ジェットは、厚み 15 mm 前後の回転液層の表面に対しある角度をもって入射し（以下入射角を A_j という）、主に液層の流れ方向の力を受けながら変形と冷却が進み、液層に濡れてドラム内壁に到達する。この過程で線の主要形状が決定されるものと考えられ、種々解析されている。

(1) ジェットの速度と巻取速度の関係

ジェットの速度と巻取速度の関係が得られた線（以下 As-spun）の直線性、連続性に関して重要視され、これら相対比の好適値が議論されている。回転液層に進入する直前のジェットの速度は、その直接測定が難しい事から予備噴射実験を基に見積られているが、見積り精度の向上を含め種々検討された為、見積り方法は各報告で変化している。大中ら²⁾は当初、線径 200~500 μm の Pb 線においては、形状の異なる金属製ノズルを用いて静止水中や大気中に噴射し、噴射圧と、(噴射体積) ÷ (噴射時間) ÷ (固化した線の平均断面積) から得られる平均速度（以下 V_j ）との関係を把握し、噴射圧とドラム内壁周速度（以下 V_d ）を操作パラメータとした実験により、 $V_j \geq V_d \geq V_j \cdot \cos A_j$ が成り立つ時連続線を得やすいとした。その後、(噴射体積) ÷ (噴射時間) ÷ (ノズル断面積) から得られるジェット速度、即ちノズル出口での初速 V_j と、巻取速度として回転液層面速度（以下 V_l ）を用いて、 V_l/V_j を評価の対象としている⁸⁾。ま

た直径 $160\text{ }\mu\text{m}$ のノズルから大気中鉛直下方に噴射された Pd-Si-Cu の実験で観察された縮流から、回転液層に進入する直前の速度と V_j との関係を議論する必要性も示唆した⁸⁾。曹ら⁶⁵⁾は L_{GAP} を 10 mm とし、回転液層に進入する直前の速度を高松ら⁵⁷⁾の実験と同様の縮流による加速を推定し、 V_d との関係を検討した。他著では $V_j/V_j^{9,41,42)}$ の他、 $V_d/V_j^{62,67)}$ による検討例がある。

よって各検討例を直接比較する事は出来ない。また、 L_{GAP} 、 A_j 等の違いもあり、組成を越えて共通点をつかむのが難しい。また、連続性、直線性の良好な条件範囲は、横断面の円形性や長手方向の直径変動に対する良好条件範囲と異なる場合があり^{24,29,56,65)}、全てを満足する条件範囲は狭いようである^{41,42)}。ジェットは、巻取られる（ドラム内壁に到達する）までに、縮流や液層の動圧等の外力により変形する。外力条件が同じであっても、ジェットの物性や液層との濡れ性の違いにより冷却・固化過程、変形抵抗の時間変化が合金系で異なるので、合金系相互に速度の条件を参考にし難いのが現状だろう。ただし、 V_j 、 V_d を計算可能なものと見ると、直線性、連続線の良い条件は各々 $0.7 < (V_d/V_j) < 1.4$ のどこかに存在するようである。

(2) 液層中のジェットの軌跡

ジェットの液層進入過程における軌跡を観測し、As-spun の直線性や連続性、断面円形性との関係や、計算予測された軌跡と比較し、諸現象の理解も深められた。軌跡の計算は、阿部ら^{24,29)}のジェットと回転液層の動圧比に基づくものと、高松ら⁵⁷⁾のジェットに働く外力として液層による抗力以外に重力と浮力を考慮した運動方程式によるものがあるが、これらの結果は冷却による物性変化を考慮する必要性を示唆している。例えば、Pb で観測された軌跡が計算よりずれて液層面に近い（即ち浅い）軌道をたどる場合については、ジェットの横断面が、液層の厚み方向に潰れて扁平に固化する事による液層抗力の増加と考え、 $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{7.5}\text{B}_{15}$ (at%) ではその軌跡から扁平化に十分な抗力を受けると考えられるものの、得られた線は円形度が高い為 Pb とは凝固開始位置が違うものと推測している⁵⁷⁾。

また、著者ら^{62,67)}は Fe-Si 系ジェットにおいて直径が $70\text{ }\mu\text{m}$ 前後となると液層面でバウンドする場合がある事を示し、この原因はジェットと液層の動圧比のみでは説明は出来ず、濡れ性と沸騰による反発力の関与を示唆した。また、バウンドしても連続線が得られ、これを酸化膜効果と考えた。

(3) 液層中のジェットの断面形状変化

液層中におけるジェットの横断面の形状変化については、島岡と大中⁵⁹⁾の示した Fig. 3 に要約されるだろう。図中黒塗りの円や楕円が、ジェットの A～E 各位置における横断面を示している。即ち、液層面に進入したジェットは、その内圧 $2\gamma/d_j$ (d_j ；ジェットの径) が、液層動圧のジェット径方向成分 $C_D \cdot \rho_w (V_w \sin \phi)^2 / 2$ (C_D ；流体抗力係数、

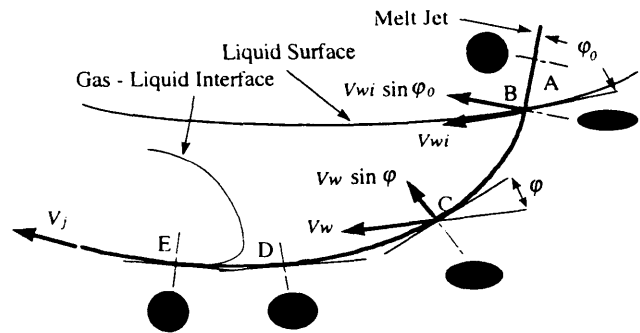


Fig. 3. Changes in the cross-sectional shape of a jet.⁵⁹⁾

ρ_w ；液層の密度、 V_w ；液層速度、 ϕ ；ジェットの進行方向と液層の流れ方向のなす角度、図中 ϕ_0 、 V_{wi} は各々先述の A_j 、 V_l である）より小さければ、ジェットの横断面は扁平化され（図中 B）、ジェットが液層の流れ方向に沿う下流側（図中 C→E に向かう）ほどジェットの径方向に加わる液層動圧成分が小さくなる為、この時点で凝固が始まらなければジェット自身の表面張力によって横断面が円形に回復する。そして、円形断面を得る方法としては、B 位置で扁平しない紡糸条件（液層動圧を下げる等）を設定するか、E 位置まで固化しない様にする事が考えられている。例えば表面張力が比較的小さい部類となる Sn-37%Pb で線径 $300\text{ }\mu\text{m}$ 程度の比較的大い線材を得ようとした場合、ジェットの径方向に加わる液層の動圧成分を小さくする目的で V_l や A_j を下げ、水より低密度低冷却能のメタノールやサラダ油を用い、溶湯過熱度を上げると断面円形性は向上する事が確認されている。ただし、ジェットの未凝固区間が長くなる為か、線の連続性は劣る事が示された⁵⁹⁾。

一方、線径 1.2 mm の Al-45Zn-5Si (mass%)⁴²⁾ においては、Fig. 4 に示す水平型ドラム⁴¹⁾の採用により、安定して 2.5 m/s 程度の低い V_l を実現し、液層にエタノールを用いた事で液層の低動圧化による断面円形性の向上を計り、さらに液層温度を 203 K としサブクール度（液層の沸点と液層温度の差）¹¹⁹⁾増大効果と考えられる冷却能改善により連続性が向上している。

また、液層が水の場合、Pb や Zn は、ジェットが液層進入点で径方向に受ける液層動圧成分に対するジェットの内圧比と、As-spun の断面円形性とに正の相関が見られる。一方 $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{7.5}\text{B}_{15}$ はその圧力比に関わらず円形性が良く、過冷却により Fig. 3 の E 以降で非晶質の状態に固化する事と、酸化皮膜が形状を保持した事が推測されている⁵⁶⁾。他に、ガラス製ノズルにおいて A_j 、 L_{GAP} を効率よく下げる構造も考案された⁵³⁾。

(4) 冷却・凝固形態

As-spun の形状形成機構の解明はジェットの変形と共に起こる凝固機構を解明しなければならない。結果として非晶質となる場合は、液体の粘度が $10^{12}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ に増大する温度まで過冷する¹²¹⁾ものとするれば、ジェットが固化するまで

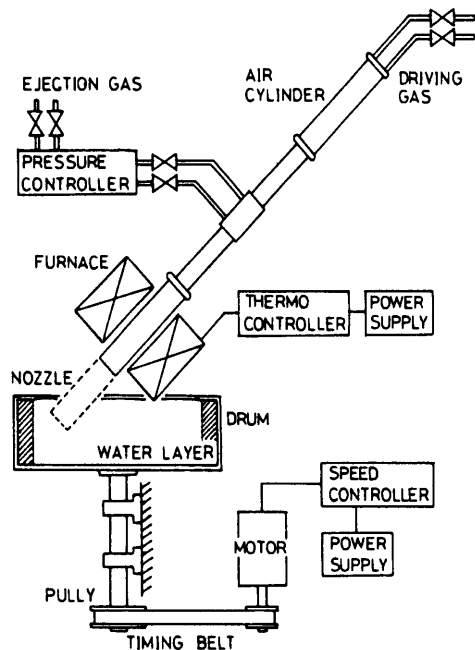


Fig. 4. Schematic illustration of the Horizontal In-Rotating-Water Spinning Method.⁴¹⁾

の物性変化を連続的に扱え固化形状を計算予測し易いだろう（従って、固化するまでの粘性の漸増現象が程よく外乱の吸収緩和に作用し、連続線を得易いのであろう）。しかし、結晶化により凝固する場合は、冷却速度に対する過冷度や結晶核の発生・成長形態を各組成について考慮し、結晶成長面における不連続な物性変化を捉えなければならない（従い固相部分ではほとんど外乱を吸収せず、液相部で破断し易いと考えられる）。

冷却速度は、冷媒とジェットとの条件で開きがあり大方 $10^2 \sim 10^6$ K/s オーダーで予測されているが、沸騰冷却環境を細分化した解析が望まれる。また、ジェットが回転液層に進入する際、直ちに液層に濡れず、液層を切り開く様に排除する剥離膜形成過程を考慮した解析が必要である（Fig. 3 の Gas-Liquid Interface, Fig. 5 の Cavity として模式的に示されている）。剥離膜は、回転液層の沸騰による蒸気膜と、流体力学的な境界層剥離¹²²⁾が重なったものと考えられる。島岡と大中³⁶⁾は、剥離膜形成域では Epstein と Hauser¹²³⁾の強制対流膜沸騰熱伝達式を、それより下流域では Fand¹²⁴⁾の強制対流熱伝達式を適用可能とした。また、ジェットが回転液層の沸点よりも低い温度で噴射された場合、蒸気膜は発生しないが剥離を確認している。そして、剥離膜は沸騰蒸気膜のみで形成されたものではない事、沸騰冷却過程は、ジェットの温度と回転液層の沸点との差の低下に伴い、膜沸騰 → 遷移沸騰 → 核沸騰へと変化し、遷移沸騰移行期に熱流束は急増する¹²⁵⁾事から、詳細なジェットの温度計測・沸騰観測技術の必要性を示唆した。沸騰膜の低減による冷却促進可能性はある^{8,126)}が、ジェットは沸騰冷却の有無に関わらず、回転液層に進入する際に

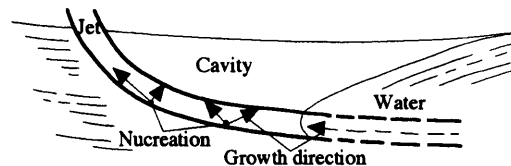


Fig. 5. A presumed morphology of the solidification in the penetrating jet.⁶²⁾

上流側と下流側で非対称な冷却を受ける点を、本法共通の冷却過程として考慮する必要がある。

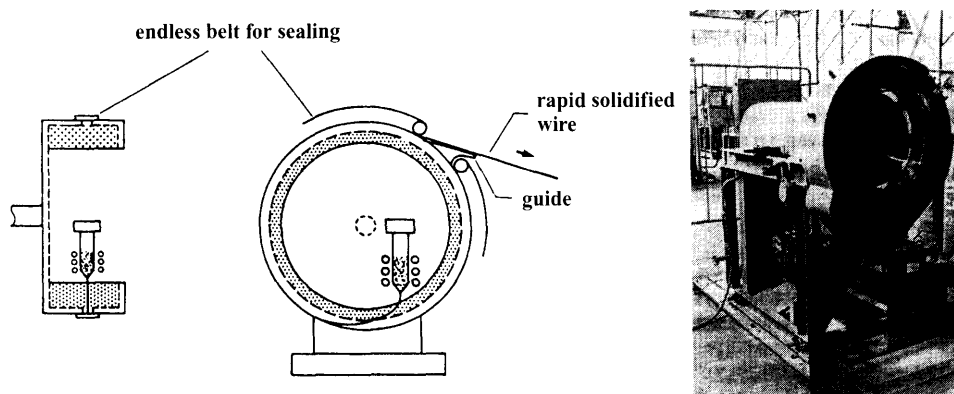
As-spun の形状形成性以外に、特長ある内部組織や構造の制御可能性の観点でも、凝固機構に関する詳しい検討が望まれる。これまで、非晶質構造³⁴⁾や竹状組織²⁵⁾の発現機構が凝固解析により考察されているが、いずれもジェット側面（円周方向）の均一冷却を仮定しており、凝固現象の解釈の正確性が問われる。著者ら^{62,67)}は、上述した非対称冷却環境を考慮して Cu-Mn-Al 系、Fe-Si 系で観察された竹状組織や凝固計算から、直径 $70 \mu\text{m}$ 程度のジェットの凝固形態を Fig. 5 の様に推定した。即ち、結晶核の発生する場所が非対称冷却領域の場合（図中実線矢印）とジェット全周が液層に浸かるまで過冷した場合（図中点線矢印）とでは、結晶成長方向が異なる事を示している。

以上の様に、液層中のジェットの現象が徐々に明らかにされ、断面円形性と連続性の向上には、酸化皮膜の形成と、回転液層は低密度で、ジェットが液層の流れに沿うあたりで凝固する様に、濡れ性やサブクール度等の工夫により冷却能を調整できると良いようである。しかし、液層でのジェットの変形挙動については、流体力学的パラメータによる計算と実際との相違点からジェットの酸化皮膜形成や凝固による変形抵抗の変化を別途推測している場合が多く、今後これらの連成解析により変形挙動の解明が進めば、種々の系に渡る紡糸検討が加速するだろう。酸化膜をジェットの変形抵抗として考慮した計算例は存在するが³⁷⁾、ジェットの成分以外からなる酸化物の物性値が代用され、酸化膜生成速度の設定根拠が不明な点等があり、さらなる検討が望まれる。凝固については、ジェット側面に対し非対称で沸騰を伴う冷却環境下における過冷却と結晶成長の形態を、現在もお合金系ごとに解析する段階にあると思われる。これらは計測・観測技術の開発を伴うだろうが、知見の蓄積と共有化により種々のパラメータが導かれれば、シミュレーションによる展開も進むだろう。

2・5 生産性向上の工夫

2・5・1 ジェット速度、巻取速度の制御法

ジェットの速度は、ノズルの形状および出口雰囲気、浴湯温度、噴射圧により制御するのが通常だが、これにより V_j を予測可能であっても線の形成に良好な V_d/V_j の範囲は、前述の通り非常に狭いと考えられ、合金成分や装置系、制御系、各方面の管理精度が生産上重要になる。即ち、紡糸

Fig. 6. Continuous type of In-Rotating-Liquid Spinning Process.³⁹⁾

ごとの V_j のばらつきが微小であっても V_d の応答精度は生産効率上のポイントとなる。

ジェット velocity が直接測定できれば、 V_d へのフィードバック制御等の可能性も広がる。著者らは、レーザードップラー法による直接測定を試みたが、ジェットが細いほど焦点の調整が課題であった。一方、ジェットの速度を直接測定する代わりに、回転液層進入後の適正軌跡を予め把握しておき、これをモニターしつつ巻取速度を制御する方法が考案されている¹²⁷⁾。著者らもガス中紡糸回転液中巻取法の量産設備ではガス中を飛行するジェットの軌跡を高速カメラで観察しながら適正な巻取速度に制御している。このような情報から巻取速度を逐次制御する方法は有効である。今後も測定・制御技術の開発が、本紡糸法の発展に繋がる事は変わらないだろう。

2・5・2 ドラム内の線(As-spun)の回収法、その他

検討されたドラムの内径は500 mm前後が多いが、Fig. 1の基本構成図では、ドラム内壁からAs-spunを回収する方法が問題である。噴射終了後ドラムをそのまま停止すると遠心力が無くなりAs-spunは回転液層と共に崩落する。水平型ドラム^{41,43)}はその対策になっているが、As-spunをドラムから絡まない様に引き出し、ポビンに巻取る等の次工程へ渡せる様な形で回収する間、ドラムは紡糸に使用できず、効率が悪い。そこで、ドラムを早く紡糸に復帰する方策が考案されている^{23,35,55)}。その実例³⁹⁾をFig. 6に示す。これは、ジェットが液層で固化後、ドラム内壁に設けられたスリットより系外へ放出されるものである。この時、冷却液(回転液層)も漏出する為適宜補充する必要はあるが、ドラムの回転を停止することなく、紡糸を繰り返し可能である点がメリットである。

一方、連続線を回収する代わりに、紡糸時に一定長さに分断されていた方が用途によって都合の良い場合があるようで、液層内に設けた堰⁴⁹⁾による機械的なジェット分断や、電磁力分断法⁷⁰⁾が検討された。また、Fe-Si-Al系では本法を長さの揃った細線状チップの製法としている⁶⁹⁾。このような観点での有用性の検討も重要である。

3. ガス中紡糸回転液中巻取法(紡糸法の展開例)

本法^{63,68)}は、著者らが回転液中紡糸法の課題を検討した結果、行き着いた例である。Fig. 3, 5の様な機構が分かって来た昨今、冒頭に挙げた回転液中紡糸法により期待されるAs-spunの特長は、非晶質化可能な系でこそ成立し易いと考えられる。一方結晶質線材に対して、紡糸法により付与される事を期待する特長は、円形断面と結晶配向による一次元異方性にあるとの考えに至り、これを実現し易い紡糸法への展開を計ったものである。

基本構想は、酸化性ガスクエンチでジェットに積極的且つ適当な膜厚の酸化膜シースを形成し、滴状化破断長を伸ばしつつ、ガス中で直線状に下降するジェットの円周方向に対し均一に冷却し凝固させる点を重要視し、円形断面の形成と、線軸方向への結晶の配向成長を期待するものである。Fig. 7が実験機の基本構成であり、Fig. 8にドラム内径1400 mmの量産機の一部を示す。ノズル直下は酸化性ガスがノズル出口の溶湯と反応してノズルを閉塞しないように不活性ガス層とし、その下 L_{BU} 以内で酸化性ガスがジェットに当たる様にしている。酸化性ガスの下側は凝固開始点が発生するまでHe等の冷却ガス中に置かれる。Fig. 9は冷却ガスが導入された円筒内を下降するFe-Si系ジェットの高速ビデオ画像だが、途中で輝度が増している点はリカレンス発生点であり、その位置は安定で線軸方向への結晶成長が紡糸速度に追従している。巻取はジェットに比較的張力が掛からず凝固後の余計な酸化を防ぐ為回転液中内巻きとした。高速ビデオカメラによりガス中で下降するジェットがFig. 9(b)の様に直線状に観察されるように、巻取速度を調整する事で連続線を得る。

本法により線軸に磁化容易方向 $\alpha[100]$ が配向した、急峻な磁化反転を示すFe-Si系繊維が実用化¹²⁸⁾された。また高Ms点のTi-Ni-Cu-Hf系⁷¹⁾、生体用NiレスCo-Cr-Mo系⁷⁵⁾等、いずれも難加工材での断面円形性の高い線材が検討されている。

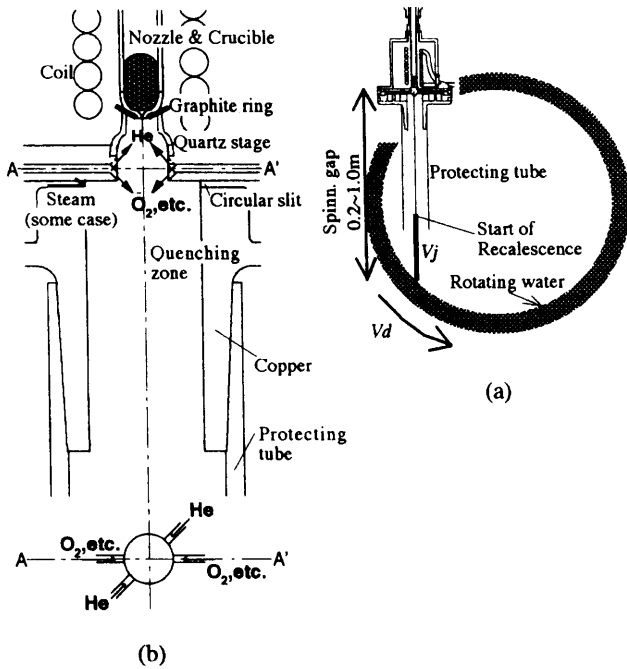


Fig. 7. The process of spinning in gas followed by winding in rotating liquid.^{63,68)} (a) Outside appearance, (b) detail of quenching zone.

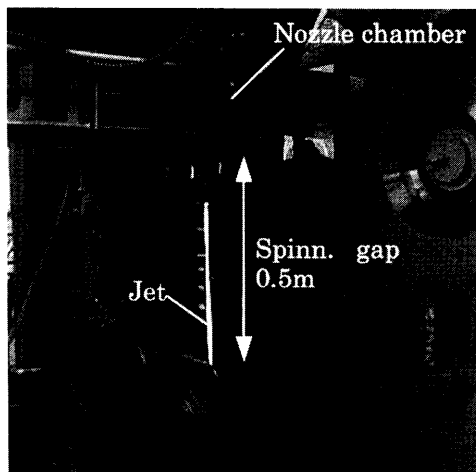
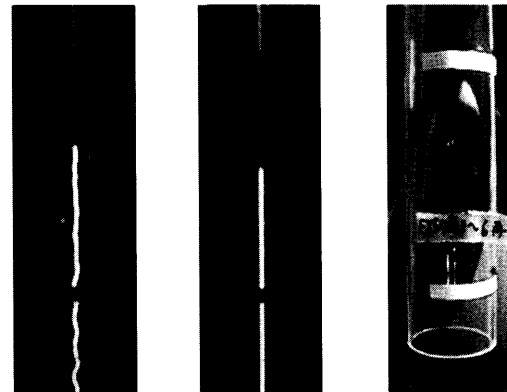


Fig. 8. The mass-production machine of spinning in gas followed by winding in rotating liquid.

4. まとめ

冒頭に示した問題を観点に従来例を眺め、回転液中紡糸法の今後の展開可能性を探ってみた。本法の普及には未だ以下の様な検討課題があるが、その優先度は合金組成や線径、対象用途等で異なり、対策と展開の方向は各々で変化するものと思われる。

- ① コールドクルーシブル溶製等による溶湯汚染対策
- ② ノズルの傾斜機能化等による溶湯の反応対策
- ③ ノズル直下のジェットへの酸化皮膜の形成と制御
- ④ 回転液層の低密度化、およびジェットが液層の流れに沿うあたりで凝固する様な冷却能の調整（液層の熱物性、濡れ性、サブクール度の調整等）



(a) $V_d/V_j \approx 0.9$ (b) $0.98 < V_d/V_j < 1.02$ (c) frame angle

Fig. 9. (a), (b) Observation of the jet with high speed video camera (0.125 ms/frame). The recalescence due to the unidirectional solidification occurred. Images on both sides of the jet are reflections on the tube. (c) Frame angle before ejecting. White tape markers indicate the distance of each 30 cm, 40 cm far from the nozzle.

- ⑤ ジェットと回転液層間に剥離膜（キャビティ）が生じる冷却環境での凝固機構の解明とその制御
- ⑥ 計測・観測技術、プロセス制御技術の向上
- ⑦ As-spunの回収（ドラムの復帰）高速化

即ち、回転液中紡糸法には組成に関わらない紡糸万能性を期待するのではなく、線材化により期待する特長を各々明確にし、それに伴う課題に適応した改良紡糸法が各々展開されるべき時期に来たと思われる。一例としてガス中紡糸回転液中巻取法を示したが、その様な改良紡糸法が順次生まれ、紡糸技術の発展と新素材創出を期待する。

文 献

- 1) 大中逸雄：特許出願公開，昭55-64，948，(1980).
- 2) I.Ohnaka, T.Fukusako and T.Ohmichi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **45** (1981), 751.
- 3) H.H.Liebermann and C.D.Graham, Jr.: *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-12** (1976), 921.
- 4) <http://www.unitika.co.jp/shinki/MetallicFibers/home.htm>, (2005); <http://www.aichi-mi.com/index.html>, (2005); <http://www.uchihasi.co.jp/japanese/zmi/mi.htm>, (2005).
- 5) <http://www.uchihasi.co.jp/japanese/image/sfsr2.pdf>, (2005).
- 6) I.Ohnaka and T.Fukusako: *J. Jpn. Inst. Met.*, **42** (1978), 415.
- 7) T.Masumoto, I.Ohnaka, A.Inoue and M.Hagiwar: *Scr. Metall.*, **15** (1981), 293.
- 8) I.Ohnaka, T.Fukusako, T.Ohmichi, T.Masumoto, A.Inoue and M.Hagiwara: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981), ed. by T.Masumoto and K.Suzuki, Jpn. Inst. Metals, (1982), 31.
- 9) T.Masumoto, A.Inoue, M.Hagiwara, I.Ohnaka and T.Fukusako: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981), ed. by T.Masumoto and K.Suzuki, Jpn. Inst. Metals, (1982), 47.
- 10) A.Inoue, M.Hagiwara and T.Masumoto: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982), 580.
- 11) M.Hagiwara, A.Inoue and T.Masumoto: *Metall. Trans. A*, **13A** (1982), 373.
- 12) A.Inoue, H.Tomioka, M.Hagiwara and T.Masumoto: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **23** (1982), 341.
- 13) A.Inoue, H.Tomioka and T.Masumoto: *Metall. Trans. A*, **14A** (1983), 1367.
- 14) A.Inoue, H.Tomioka and T.Masumoto: *Metall. Trans. A*, **14A**

- (1983), 2319.
- 15) A.Inoue, H.S.Chen, J.T.Krause, T.Masumoto and M.Hagiwara: *J. Mater. Sci.*, **18** (1983), 2743.
 - 16) I.Ohnaka, I.Yamauchi, T.Ohmichi, T.Ichiryu, T.Mitsushima and T.Fukusako: Proc. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, (Wurzburg, 1984), A158.
 - 17) A.Inoue, H.Tomioka, N.Yano and T.Masumoto: Proc. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, (Wurzburg, 1984), N66.
 - 18) A.Inoue and T.Masumoto: *J. Mater. Sci.*, **19** (1984), 3097.
 - 19) I.Ohnaka, I.Yamauchi, T.Ohmichi, T.Ichiryu, T.Mitsushima and T.Fukusako: Rapidly Quenched Metals, ed. by S.Steeb and H.Warlimont, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1985), 111.
 - 20) Y.Waseda, K.T.Aust and H.S.Chen: Rapidly Quenched Metals, ed. by S.Steeb and H.Warlimont, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1985), 431.
 - 21) I.Ohnaka, T.Ichiryu, T.Yamauchi, H.Tateoka and T.Fukusako: Rapidly Solidified Metals, ed. by P.W.Lee and R.S.Carbonara, ASM, Ohio, (1985), 91.
 - 22) A.Inoue, H.Tomioka and T.Masumoto: *Metall. Trans. A*, **16A** (1985), 215.
 - 23) 住友電気工業株式会社：特許出願公開，昭61-182851，(1986).
 - 24) 新日本製鐵株式会社，私信，1986年11月。
 - 25) T.Ichiryu, I.Ohnaka, H.Tateoka and I.Yamauchi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **50** (1986), 927.
 - 26) A.Inoue, H.Tomioka, N.Yano and T.Masumoto: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **26** (1986), 993.
 - 27) ユニチカ株式会社：特許出願公開，昭和62-57923，(1987).
 - 28) ユニチカ株式会社：特許出願公開，昭和62-57924，(1987).
 - 29) Y.Abe, K.Miyazawa, M.Nakamura and T.Ohashi: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **27** (1987), 929.
 - 30) Y.Ono, I.Ohnaka and I.Yamauchi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **51** (1987), 755.
 - 31) M.Yamamoto, H.Yao, S.Nenno, I.Ohnaka and T.Fukusako: *J. Phys.*, **C6** (1987), 311.
 - 32) T.Mitsui: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **26** (1987), 314.
 - 33) J.Liu, L.Arnberg, N.Backstrom and S.Savage: *Mater. Sci. Eng.*, **98** (1988), 21.
 - 34) Y.Abe, K.Miyazawa and M.Nakamura: *Mater. Sci. Eng.*, **98** (1988), 351.
 - 35) ユニチカ株式会社：特許出願公開，平1-299746，(1989).
 - 36) M.Shimaoka and I.Ohnaka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **53** (1989), 621.
 - 37) J.Liu, L.Arnberg and S.Savage: *J. Mater. Sci. Lett.*, **8** (1989), 122.
 - 38) I.Yamauchi, I.Ohnaka and T.Mitsui: Proc. MRS Int. Mtg. on Adv. Mats., vol. 3, (1989), 609.
 - 39) T.Soshiroda, S.Okamoto: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **29** (1990), 370.
 - 40) T.Ichiryu, Y.Ono, T.Shimomura, Y.Yamada and H.Ishihara: *IEEE Trans. Mag.*, **26** (1990), 1780.
 - 41) T.Ohnishi, A.Okamura and T.Nakayama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **54** (1990), 315.
 - 42) T.Ohnishi, A.Okamura and T.Nakayama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **54** (1990), 706.
 - 43) B.Heyder and G.Frommeyer: *Mater. Sci. Eng. A*, **A133** (1991), 667.
 - 44) H.Ishikawa, S.Kimura and K.Yamauchi: *Tokin Tech. Rev.*, **18** (1991), 1.
 - 45) 株式会社トーキン，大中逸雄：特許出願公開，平3-66461，(1991).
 - 46) T.Ichiryu, Y.Ono and H.Ishihara: *J. Mater. Sci.*, **26** (1991), 1027.
 - 47) T.Ichiryu and Y.Ono: *Polyfile*, 1991. 12 (1991), 31.
 - 48) M.Shimaoka and I.Ohnaka: *Mater. Trans., JIM*, **32** (1991), 368.
 - 49) ユニチカ株式会社：特許出願公開，平4-185718，(1992).
 - 50) G.Frommeyer and B.Heyder: *Mater. Sci. Eng. A*, **A173** (1993), 327.
 - 51) H.Ishikawa, S.Kimura, O.Takahata and K.Yamauchi: *Tokin Tech. Rev.*, **19** (1993, 2), 1.
 - 52) 株式会社トーキン：特許出願公開，平5-164471，(1993).
 - 53) 株式会社パイロット：特許出願公開，平5-321013，(1993).
 - 54) 株式会社オプテックディディ・メルコ・ラボラトリー，第一電工株式会社，三菱電機株式会社：特許出願公開，平6-184668，(1994).
 - 55) 矢崎総業株式会社：特許出願公開，平7-8067，(1995).
 - 56) H.Takamatsu, K.-S.Cho, H.Yamashiro and H.Honda: *Bull. Inst. Adv. Mater. Study, Kyushu Univ.*, **9** (1995), No. 1, 13.
 - 57) H.Takamatsu, K.-S.Cho and H.Honda: *Bull. Inst. Adv. Mater. Study, Kyushu Univ.*, **10** (1996), No. 1, 61.
 - 58) H.-S.Ko, I.-G.Moon and C.-S.Choi: *J. Korean Inst. Met. Mater.*, **34** (1996), 1261.
 - 59) M.Shimaoka, I.Ohnaka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **60** (1996), 420.
 - 60) 株式会社トーキン：特許出願公開，平8-103855，(1996).
 - 61) 田中電子工業株式会社：特許出願公開，平9-10898，(1997).
 - 62) Y.Ono, T.Ichiryu, I.Ohnaka and I.Yamauchi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **61** (1997), 643.
 - 63) Y.Ono, T.Ichiryu, I.Ohnaka and I.Yamauchi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **61** (1997), 650.
 - 64) M.Shimaoka, I.Ohnaka, I.Yamauchi and M.Maeda: *J. Jpn. Inst. Met.*, **61** (1997), 1115.
 - 65) K.-S.Cho, H.Takamatsu and H.Honda: *J. Jpn. Inst. Met.*, **62** (1998), 189.
 - 66) Y.Torisaka, T.Kitakata, M.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagane*, **84** (1998), 66.
 - 67) Y.Ono, T.Ichiryu, I.Ohnaka and I.Yamauchi: *J. Alloys Compounds*, **289** (1999), 220.
 - 68) Y.Ono, T.Ichiryu, I.Ohnaka and I.Yamauchi: *J. Alloys Compounds*, **289** (1999), 277.
 - 69) 株式会社トーキン：特許出願公開，平11-100606，(1999).
 - 70) M.Shimaoka, I.Ohnaka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 818.
 - 71) 日本発条株式会社，大同特殊鋼株式会社：特許出願公開，2001-107164，(2001).
 - 72) H.Yamashiro, H.Honda, H.Takamatsu and M.Tsukamoto: *Bull. Inst. Adv. Mater. Study, Kyushu Univ.*, **15** (2001), 51.
 - 73) H.Yamashiro, M.Tsukamoto, H.Honda and H.Takamatsu: Collected Abs. 2002 Spring Meeting Jpn. Inst. Met., 489.
 - 74) NEC トーキン株式会社：特許出願公開，2003-105465，(2003).
 - 75) A.Chiba, N.Nomura and Y.Ono: Collected Abs. 2004 Spring Meeting Jpn. Inst. Met., 120.
 - 76) ユニチカ株式会社：特許出願公開，昭57-160513，(1982).
 - 77) H.Sunada, H.Izumi, Y.Hayashi and T.Masumoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **50** (1986), 624.
 - 78) ユニチカ株式会社：特許出願公開，昭61-69953，(1986).
 - 79) ユニチカ株式会社：特許出願公開，昭63-219553，(1988).
 - 80) ユニチカ株式会社：特許出願公開，平5-33203，(1993).
 - 81) ユニチカ株式会社：特許出願公開，2002-272333，(2002).
 - 82) 安原清己，竹内崇郎：コンバーテック，1989.11 (1989), 14.
 - 83) M.Hagiwara, M.Hirami, A.Inoue and T.Masumoto: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **31** (1992), 464.
 - 84) ユニチカ株式会社：特許出願公開，昭58-45714，(1983).
 - 85) K.Mohri, J.Yamasaki and K.Okamura: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **8** (1984), 233.
 - 86) K.Mohri, J.Yamasaki, F.Kinoshita and T.Yamamoto: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **9** (1985), 157.
 - 87) I.Ogasawara and K.Mohri: *IEEE Trans. Mag.*, **26** (1990), 1795.
 - 88) J.Gonzalez, J.M.Blanco, J.M.Barandiaran, M.Vazquez, A.Hernando, G.Rivero and D.Niarchos: *IEEE Trans. Mag.*, **26** (1990), 1798.
 - 89) J.Yamasaki, H.Soeda, T.Manabe and K.Mohri: *IEEE Trans. J. Mag. Jpn.*, TJMJ-1 (1985), 233.
 - 90) J.Yamasaki, F.B.Humphrey, K.Mohri and R.Malmholt: Materials for Magnetics Study Group of IEE Jpn., MAG-87-66 (1987).
 - 91) M.Soeda, M.Takajo and J.Yamasaki: Materials for Magnetics Study Group of IEE Jpn., MAG-95-96 (1995).
 - 92) M.Takajo and J.Yamasaki: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **25** (2001), 747.
 - 93) M.Matsuki and K.Murakami: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **9** (1985), 255.
 - 94) K.Murakami, M.Matsuki and T.Yamamoto: Materials for Magnetics Study Group of IEE Jpn., MAG-88-25 (1988).
 - 95) Y.Naito, Y.Kobayashi, K.Shirakawa, O.Nakajima, H.Matsuki and K.Murakami: Materials for Magnetics Study Group of IEE Jpn., MAG-93-113 (1993).
 - 96) T.Uchiyama, K.Mohri, Y.Konno and T.Sato: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **13** (1989), 439.
 - 97) H.Matsuki, H.Miyazawa, M.Yamaguchi and K.Murakami: Materials for Magnetics Study Group of IEE Jpn., MAG-88-139 (1988).
 - 98) H.Matsuki: Materials for Magnetics Study Group of IEE Jpn., MAG-99-25 (1999).
 - 99) Y.Konno and K.Mohri: Materials for Magnetics Study Group of IEE Jpn., MAG-88-124 (1988).
 - 100) Y.Konno, K.Mohri and S.Uchiyama: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **13** (1989),

- 227.
- 101) K.Kimura, K.Kawashima, K.Mohri, M.Mizutani and H.Takamido: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **15** (1991), 475.
- 102) K.Kawashima and I.Ogasawara: Materials for Magnetism Study Group of IEE Jpn., MAG-93-217(1993).
- 103) K.Kawashima, T.Mitsuzawa, H.Yoshida, K.Mohri and L.VPanina: Materials for Magnetism Study Group of IEE Jpn., MAG-92-215 (1992).
- 104) M.Noda, K.Bushida, H.Yoshida, L.VPanina and K.Mohri: Materials for Magnetism Study Group of IEE Jpn., MAG-93-219 (1993).
- 105) H.Fujii, Y.Koutani and Y.Honkura: Materials for Magnetism Study Group of IEE Jpn., MAG-98-83 (1998).
- 106) D.Kusumoto, Y.Naruse, L.PShen, E.Kita, K.Mohri and T.Uchiyama: Materials for Magnetism Study Group of IEE Jpn., MAG-98-196 (1998).
- 107) T.Uchiyama, T.Ito, K.Mohri, K.Nakajima, S.Sasagawa, J.Ohuchi and Y.Sudo: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **24** (2000), 775.
- 108) ALX.Abudukelimu, L.PShen and K.Mohri: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **25** (2001), 979.
- 109) C.M.Cai, Y.Nakamura, K.Mohri, Y.Honkura and M.Mori: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **26** (2002), 551.
- 110) I.Sasada and M.Yoshida: Materials for Magnetism Study Group of IEE Jpn., MAG-97-25 (1997).
- 111) I.Sasada: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **24** (2000), 1130.
- 112) M.Oka and M.Enokizono: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **24** (2000), 859.
- 113) T.Sugino, T.Honda and J.Yamasaki: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **24** (2000), 983.
- 114) T.Toyama: *Met. Techol. (Jpn.)*, **54** (1984), No. 12, 51.
- 115) T.Kusamichi and K.Yoshikawa: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **54** (Apr. 2004), 108.
- 116) L.Rayleigh: *Proc. London Math. Soc.*, **10** (1878), 4.
- 117) C.Weber: *Z. angew. Math. Mech.*, **11** (1931), 136.
- 118) T.Takahashi and Y.Kitamura: *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, **33** (1968), 78.
- 119) I.Ohnaka: *Int. J. Rapid Solid.*, **1** (1984–1985), 219.
- 120) T.Kurabayashi: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **25** (1959), 1266.
- 121) K.Kobayashi: *Imono (J. Jpn. Foundrymen's Soc)*, **57** (1985), 273.
- 122) 機械設計便覧編集委員会：第3版機械設計便覧，丸善，東京，(1992)，926.
- 123) M.Epstein and G.Hauser: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **23** (1980), 179.
- 124) R.Fand: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **8** (1965), 995.
- 125) 日本機械学会：伝熱工学資料，改訂第4版，(1986)，127.
- 126) H.Honda, H.Takamatsu, H.Yamashiro and H.Matsuo: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. B*, **54** (1992-10), 3135.
- 127) 株式会社神戸製鋼所：特許出願公開，昭62-238046，(1987).
- 128) 例えば，インターネット URL，<http://www.unipulse.com.jp/products/system/sas.html>，(2005).