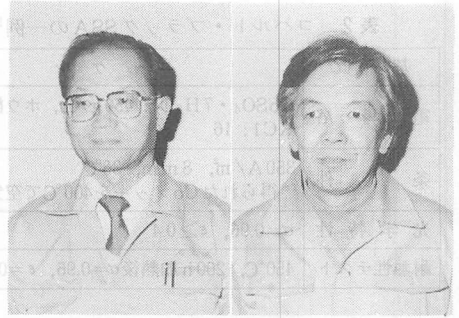


■ 解 説 ■

表面黒化処理と太陽光選択吸収性

Metal Surface Blacking and Solar Selective Absorber

松原 弘美*・小坂 岑雄**
Hiromi Matsubara Mineo Kosaka



1. まえがき

本稿は太陽光の選択的吸収による高効率集熱を目的とする機能性コーティング (Solar Selective Absorber : 以下SSAと略記) について扱っている。SSA機能は太陽光の波長 (一般に0.3~2.0 μm) に対する高い吸収率, α , と赤外 (熱) 線の波長 (>2.0 μm) に対する低い放射率, ϵ , に要約される¹⁾。SSAを得る手段には表1のようなものがあり, それぞれに研究が進められている²⁾。実際のSSAは表1の分類すべてが関与するが, ここでは主に①について述べる。

吸収材/反射材タンデムとは, 要するに, 赤外線波長で低い放射率を示す金属の表面に, 太陽光波長で高い吸収率を示す (黒色の) 酸化物層が極く薄くコートされた状態 (逆の配置もありうるが) である。このとき, 酸化物層は赤外線に対しては透明でなくてはならない。

また, 太陽光の全波長域で高い吸収率を保持するには, 酸化物が半導性を有し, さらにその屈折率が外気の $n=1$ から, 酸化物/金属の界面まで, スムーズに増加して行くような構造であることが望ましい^{4~11)}。酸化物の表面や金属との界面の物理的な粗さも, 当然ながら, SSA性能に大きく影響する。①タイプのSSA製作には, CVDやスパッタリング法もあるが, 多くの場合に電解酸化, 同共折・着色, 化成など金属表面処理の諸手法 (一部では加熱酸化も) が用いられる。これには, ・大面積に適用可能で, ・比較的到低コスト, ・再現性の確保が容易, 等々がその背景となっている。

SSAは, <1 μm ほどの薄膜であるが, その内部には構成成分の濃度分布, 微細な金属粒や酸化物粒の折出, 界面の凹凸, 空孔の分布, 不純物, その他を含む, 非常に複雑な構造を有する。これらの構造は直接, SSAの性能に関することはもちろん, 膜の耐熱性や耐久性

表1 SSAを得る方法の分類

タイプ	一例と文献
1 吸収体/反射体タンデム	各種金属ブラック (3)
2 多量干渉層	A 1 ₂ O ₃ -Mo-A 1 ₂ O ₃ ほか (4)
3 半導体粉末/反射材	Pbo粉末/アルミニウムなど (5)
4 粗面	WやReのデンドライト利用 (6)
5 共鳴分散	金属粉/誘電体の分散系 (7)
6 屈折率の勾配	多重蒸着 (8)

*実際にはこれらが複合してSSAを形成している。

にも大きな影響を及ぼすと考えられている。

近年, 急進展を見せている微小部分の解析・分析の手段, たとえばTEM (透過電顕), SEM (走査電顕), AES (オージェ電子分析), XPS (X線けい光分析), FIM (フィールド, イオン電顕), XRD (X線回折), RED (反射電子回折) などがSSA膜に適用され, 徐々にではあるが, 未知の膜構造にも新しい光があてられつつある。以下では, SSAの製作条件と共に, 上記の知見を含めて解説する。

2. SSAの製法とその構造

2.1 コバルト・ブラック

SSAの性能 (要するに高い α 値と低い ϵ 値を目標とする) はその製作条件に鋭敏に影響される。このため, たとえば電解酸化法では, 浴組成, 温度, 電流密度, 時間, その他を高いSSA性能をうるために最適化する必要があり, 多くの努力が積み上げられてきた。コバルト・ブラックによるSSAには電解^{13,14)}によるものと, 加熱酸化¹⁵⁾による製法が報告されている。代表的な条件とそれによる成績を表2に示す。

Smithら¹⁶⁾は加熱酸化によるSSA膜をAESやXPSを用いて観察した。図-1はAES結果の一部であるが, その濃度分布は参考図のクロム・ブラックほどはっきりしていない。XPSデータはCoO層の上にフレーク状の酸化物が重なっており, Co濃度は表面から内部へ増大することを示した。彼らはまた最外層が粗なCo(OH)₂フレークからなることを示している。

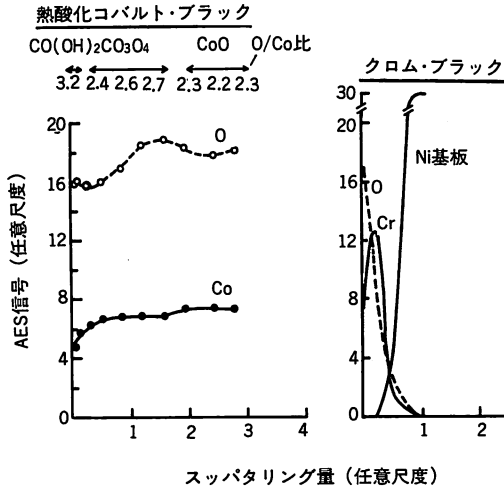
*名古屋工業技術試験所金属材料工学課

〒462 名古屋市北区平手町1-1

**名古屋工業技術試験所金属材料工学課長

表2 コバルト・ブラックSSAの一例¹⁶⁾

基板	ニッケル
電解浴	CoSO ₄ ・7H ₂ O : 450g/L, ホウ酸: 33 KCl: 16
条件	350 A/m ² , 8 min, 36°C *得られたCoメッキを400°Cで空気酸化
光学特性	$\alpha=0.96$, $\epsilon \geq 0.4$
耐熱性テスト	450°C, 200h加熱後 $\alpha=0.96$, $\epsilon=0.4$

図-1 熱酸化コバルト・ブラックとクロム・ブラックのAES結果の比較¹⁶⁾

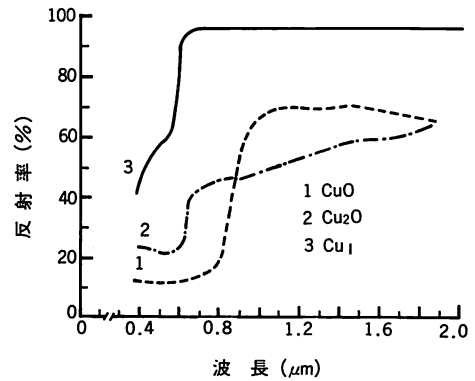
加熱酸化によるSSAはそれなりに耐熱性を有するが、基板への付着力が劣ると言われている¹⁷⁾。

2.2 銅ブラック

銅の酸化物はその半導性が期待されたが、加熱酸化によるものはCuO/Cu₂Oの二重層となり、 $\alpha=0.5\sim 0.7$, $\epsilon=0.5$ と低い値しか得られなかった^{18,19)}。電解酸化や化成法について多くの研究がある。代表的な一例を表3に示した²⁰⁾。REDによる観察ではまず基板上に平滑なCu₂O層ができ、その上にフレーク状のCuOが形成されるようであった。ただしこのSSAを180°C, 8hr熱処理すると $\alpha=0.89$, $\epsilon=0.1$ まで劣化した²⁰⁾。膜をクロメート処理することで耐熱性の改善²²⁾が図られた²¹⁾。表とは異なる浴²³⁾からのSSAにXRDを適用した結果²⁴⁾は酸化物が主としてCu₂Oであり、表面が非常に薄いCuOからなることを示した。しかしMilgram²⁵⁾は、その光学的性質(図-2)から膜の組成は主としてCuO²⁰⁾であることを主張した。K₂S₂O₈-KNO₃系浴による膜のSEM観察²⁶⁾によれば、多孔かつ針状のCuOが表面に認められ、この針状物は基板上にエピ

表3 銅・ブラックSSAの一例²⁰⁾

基板	銅
化成浴	NaOH : 60g/L, K ₂ S ₂ O ₈ 20
条件	7.5 min, 60°C
光学特性	$\alpha=0.97$, $\epsilon \geq 0.17$
耐熱性テスト	160°C, 900h加熱後 $\alpha=0.96$, $\epsilon=0.10$

図-2 銅酸化物の分光反射率²⁵⁾

タキシャル成長した酸化物の上に乗っているようであった。酸化物が脆いためにTEMは使用できず、膜をイオン照射削除した後のREDでは基板のごく近傍でCuO→Cu₂Oと変化することが示された⁴³⁾。NaClO₂系浴からのSSAは比較的厚く、密な構造であり、多くCu₂Oからなる²²⁾。NaOH系浴(70°C)によるSSAは大部分CuOでその粒径は約25nm、ランダムで空孔の多い集積であった。SSAに金を蒸着して表面構造が調べられた²⁷⁾。Milgram²⁸⁾は銅ブラックの耐熱性の低さが、銅基板の酸化によることを述べている。

2.3 ニッケル・ブラック(鉄ブラック)

ニッケル・ブラックがSSAとして報告されたのはかなり古い³⁰⁻³²⁾。その作製条件の一例を表4に示す³⁴⁾。表からわかるように、メッキされる吸収体はNi-Zn-S系の複合体である。銅板上のニッケル・ブラックは、上記同様に基板の酸化によって耐熱性が劣る³¹⁾。Lin and Zimmer³⁴⁾はこの膜にAES, REDを適用した。その結果では膜の下層は金属Ni, Zn, およびそれらの酸化物・硫化物の粒子からなり、表層は30nm以下のNiまたはZn酸化物の極微粒子からなる。熱劣化の原因を追求した研究³³⁾によれば、劣化は最初膜中Sの酸化によって起り、より高温になると基板の酸化が加わる。

鉄ブラックも同様の浴から作製できる。Mar³⁵⁾らによれば最高でも $\alpha=0.85$, $\epsilon=0.08$ であった。 α が低い

表4 ニッケル・ブラックSSAの一例³³⁾

基板	銅
電解浴	NaCNS : 8~12g/L, NiCl ₂ : 80~100 NH ₄ Cl : 10~30, ZnCl ₂ : 20~30
条件	1.2~1.5 A/dm ² , 0.63~0.7 min 20~30°C
光学特性	$\alpha \geq 0.97$, $\epsilon = 0.5$
耐熱性テスト	200°C, 200 h加熱後 $\alpha = 0.95$, $\epsilon = 0.25$

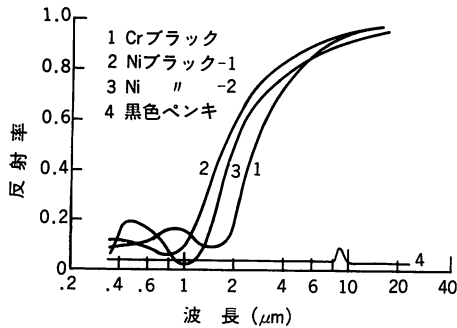


図-3 ニッケル・ブラックの分光反射率

は鉄酸化物の屈折率 n が高すぎることによるらしい。SSA 表面を樹脂コートすると、 n の低下により $\alpha = 0.9$, $\epsilon = 0.4$ となる。 ϵ が上昇するので、SSA 性能はあまり向上しない。ニッケル・ブラック、鉄ブラック共に、高温・多湿の場所では劣化が心配される。図-3にはニッケル・ブラックの分光反射率を示す。

2.4 クロム・ブラック

クロム・ブラックに関する研究^{36, 56)}はかなり多くなされている。最良のSSA機能をうるため、電解条件の選定が統計手法を用いて行われた^{37, 39)}。それらの一例を表5に示す。比較的短い時間と高い電流密度で好結果が得られるようである。ただし銅基板上の膜は上記と同様に熱劣化が大きい。クロム・ブラックの構造はその作製条件や基板の種類で大きく変化するようである⁷³⁾。AES⁴¹⁾やXPS⁴²⁾、TEM⁴³⁾などを用いてその微構造が調べられた。基本組成はクロムと酸素であるが、膜をイオンパッチで削って行くと、深さ方向に組成の変化が認められる。ただし、その空孔率が非常に大であるために定量的情報は得にくいようだ^{44, 45)}。その空孔率も深さ方向に変化する⁴⁶⁾。いま金属クロムとCr₂O₃しか存在しないと仮定すれば、Cr₂O₃/Cr+Cr₂O₃比はおよそ0.3~0.44と考えられる⁴⁷⁾。酸化物は一般にCr₂O₃と考えるが、Cr(OH)₂の存在を認める報告⁴²⁾もあり、表面付近には微量ながらもCrH₂, CrO₃, CrO, Cr₂O₄, CrO₃等が存在するとする観察もある⁴⁸⁾。SEM⁴⁹⁾によるとクロム・ブラックの

表5 クロム・ブラックSSAの一例^{39, 40)}

基板	ニッケル
電解浴	CrO ₃ : 327~337g/L, サク酸バリウム他 添加物 : 25~26
条件	150~190 A/cm ² , 3~5 min, 15~20°C
光学特性	$\alpha = 0.97$, $\epsilon = 0.12$
耐熱性テスト	450°C, 8h加熱後 $\alpha = 0.94$, $\epsilon = 0.1$

表面は50~100nmの球状折出物からなる。表層をパッチ除去すると、円形の折出物となったが、他の研究⁵⁰⁾では確認できなかった。空孔の多さが厚みの決定を困難とするが、一般には0.4~0.7 μ mと考えられている。as plate膜のTED⁵¹⁾は広いハローを与えるため、その酸化物は極微結晶あるいはアモルファスと考えられた。上記球体中の濃度分布はわからないが、金属Crと酸化状態のCrがあることはFIM⁵²⁾からも知られる。熱処理をうけるとこれらの微結晶が粒成長するようである。図-4には、Murrら⁴¹⁾による構造モデルを示す。

酸化物の付着量は $\sim 5.8 \times 10^{-5}$ g/cm²程度であり、その平均充てん率は $\sim 33\%$ と考えられる^{53, 54)}。

一方、Richieら⁵⁵⁾は他と異なる針状の折出物を報告した。クロム・ブラックについては種村⁵⁶⁾の解説がある。

2.5 着色アルマイト

アルミニウムの表面を、リン酸、硫酸、シュウ酸などの浴中で陽極酸化して得られる「アルマイト」は工業的にも重要な技術である⁵⁶⁾、⁷⁰⁻⁷²⁾。SSAの作製には多くリン酸系が用いられる⁵⁷⁾。電解条件はアルミナ膜厚が0.4~0.7 μ mになるように調節される。次に多孔質アルミナ皮膜のポア中に、金属(多くの場合にNi)微粒子^{57, 58)}を折出させる。この場合の折出量は7~9 mg/dm²が最適と考えられている。硫化物を用いた例⁵⁹⁾もあるが耐熱性はよくなかった。

Ni以外の金属についても研究⁶⁰⁾されているが、Cuの劣化は早いようである。AES⁶⁰⁾による濃度分布の試

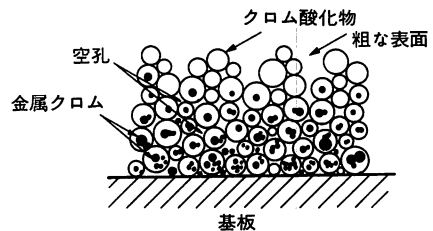


図-4 クロム・ブラックと考えられた構造のモデル⁴¹⁾

表6 着色アルマイトSSAの一例⁵⁷⁾

基板	アルミニウム
電解浴	陽極酸化 H_3PO_4 : 4~10w/v% および添加物 後着色 金属を含む浴(例えば $NiSO_4$: 60~120 g/L, H_3BO_3 : 15~30)
条件	陽極酸化 DC0.1~0.5 A/dm ² , 35v以下 (AC0.1~1.5 A/dm ²), 25~28°C 膜厚を0.4~0.7 μmに調整 後着色 金属量を7~9 mg/dm ²
光学特性	Ni折出で $\alpha=0.93$, $\epsilon=0.1$
耐熱性テスト	350°C, 1000h加熱後 $\alpha=0.92$, $\epsilon=0.06$

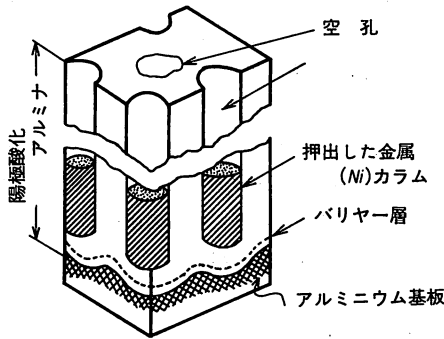


図-5 着色アルマイトSSAのモデル

験も行われているが、この技術はSSA以外にも装飾用の多色着色法として実用されている。図-5には着色アルマイトの構造モデル⁶¹⁾を示した。

2.6 亜鉛ブラック

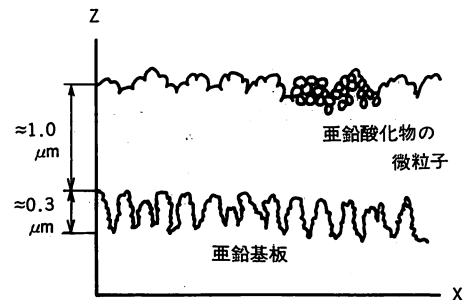
NaOHまたはNaNO₃浴中での亜鉛の電解酸化の研究に端を発して、SSA機能^{62,63)}が見出された。電解には交流法⁶⁴⁾や直流法⁶⁵⁾が用いられ、条件の選定が統計手法を用いて試験されている。その一部を表7に示した。

最良の条件では $\alpha > 0.97$, $\epsilon = 0.2$ 程度⁶⁸⁾となった。アルミニウム板上にメッキした亜鉛⁶⁶⁾の電解酸化でもSSAが得られ、耐熱性⁶⁷⁾も良好であった。膜が亜鉛酸化物の微粒子からなることがTEMやREDを用いて調べられている⁶³⁾、AES⁶⁴⁾による酸素の濃度分布

表7 亜鉛・ブラックSSAの一例^{64,66)}

基板	アルミ上にメッキした亜鉛
電解浴	NaOH : 12.8g/L, NaNO ₃ : 15 NaClO ₂ : 0~10
条件	8 A/dm ² , 1.5~2.0 min, 33~42°C
光学特性	$\alpha \geq 0.98$, $\epsilon = 0.96$,
耐熱性テスト	200°C, 200 h加熱後 $\alpha = 0.96$, $\epsilon = 0.12$

は膜中で比較的均一であった。金属Znと化合物Znの分離ははっきりしない。SEM⁶⁸⁾によると酸化物層は0.5~1 μm厚で、その表面は比較的密に充てんした球状の折出物であった。TEMは~100 nmのZnO粒子を示したが、その中に金属Znが分散している証拠はつかめていない。膜をスパッタ削除しつつRED観察すると、微小な酸化物粒子が、界面で急に大きなZn(基板の)粒子に変わる。これらの観察から図-6のようなモデルが提案されている。ここでは酸化物の物性⁶⁹⁾よりも、界面の物理的な粗さが強調されているようにみえる。酸素欠陥を有するZnOの物性解明がさらに必要と考えられる。

図-6 亜鉛ブラックに考えられた構造のモデル⁶⁸⁾

2.7 その他

有名なステンレス鋼の熔融塩化成⁷⁰⁾によるSSAやサーメット溶射⁸⁰⁾など、他にも多くの提案があるが割愛させて頂いた。公開特許の中にも興味ある技術が数多く示されている。

3. あとがき

以上述べてきたように、SSAの内部構造は今もって完全にはわかっていない。SSAの製作上は、要するに高 α 、低 ϵ を実現すればよく、そのためには最適製作条件の選定がまず肝要である。各種の近代的分析手段はそこに起っている現象の解明に役立つが、逆に最適の製作条件を指定できるわけではない。膜が非常に薄く、生成する微粒子はさらに小さいので、各種の測定法はその分解能限界に近くなっている。情報が定性的であるのもやむを得まい。 α や ϵ 値による総合的なSSAの評価を越えて、材料の本質の理解に貢献しつつある点を歓迎したい。一方適当に簡略化されたモデルにより、SSAの分光反射特性を計算により再現する努力^{73,74)}が続けられており、ある程度の成功を納めている^{56,57)}。しかし、反射特性と一致させる構造モデルは複数ありうるので、Sweetら⁷⁶⁾らは、クロム・ブラックの加

熱による特性変化を、そのような仮定に基いて説明した。計算に用いられる材料物性、たとえば誘電率の近似的取扱いは厳密とは言えない。何よりも「簡単」なモデルと上記したいくつかの知見との間には大きすぎる差があるようにも思われる⁷⁷⁾。今後の進展に期待したい。

エネルギー需給が見かけ上緩和している昨今では、SSAの話題は少し色あせたものかも知れない。しかし長期的にみて、太陽エネルギー資源の重要性は疑えない。

本稿をまとめるあたり、Inalらの総説⁷⁸⁾を参照したことを記して感謝する。また、本稿が読者の興味を引き、何らかの御参考となることを祈念して終りとす。

参考文献

- 1) B. O. Seraphin ; AIP Conf., No.40(1978, N. Y.).
- 2) 金属表面技術協会 ; “ソーラシステムと表面技術”, 東京, (1982).
- 3) G. E. McDonald ; Solar Energy, 17, 117(1975).
- 4) P. E. Peterson and J. Ramsey ; J. Vac. Sci. Tech., 12, 471(1975).
- 5) D. A. Williams et al. ; Trans. ASME, J. Eng. Power, 85A, 218 (1963).
- 6) J. T. Cuomo et al. ; Appl. Phys. Lett., 26(1975).
- 7) K. D. Masterson ; Soc. Photo-Opt. Inst. Eng., 68, 147(1975).
- 8) G. Zerlaut ; “Critical Materials Problems in Energy Production”, C. Stein ed., Acad. Press., N. Y., 1976, p. 899.
- 9) I. T. Ritchie and B. Window ; Appl. Opt., 16, 1438 (1977).
- 10) R. B. Pettit and R. R. Sowell ; J. Vac. Sci. Tech., 13, 596(1976).
- 11) R. B. Buhman and H. G. Craighead ; “Solar Materials Sci.”, L. E. Murr ed., Acad. Press., N. Y., 1980, p. 294.
- 12) 日本金属学会会報, 25, No. 3, (1986), 記事
- 13) G. McDonald ; Thin Solid Films, 72, 83(1980).
- 14) L. D. Burke and O. J. Murphy ; Electroanal. Chem., 112, 379 (1980).
- 15) A. Scherer and O. T. Inal ; Thin Solid Films, 113, 112(1984).
- 16) G. B. Smith et al. ; J. Appl. Phys., 51, 4186(1980).
- 17) P. Kokoropoulos et al. ; Solar Energy, 3, 19(1959).
- 18) J. Bloem ; Philips Res. Rep., 13, 167 (1958).
- 19) D. L. Douglas and R. B. Pellit ; Solar Energy Mater., 4, 385(1981).
- 20) A. Scherer et al. ; ibid, 9, 139 (1983).
- 21) C. Li and A. F. Reid ; CSIRO Rep., 1979, Australia.
- 22) A. Roos et al. ; Thin Solid Films, 90, 411 (1982).
- 23) A. A. Milgram ; J. Appl. Phys., 54, 3640(1983).
- 24) A. F. Reid and A. F. Wilson ; Solar Eng. Prog. Aust. N. Z., 23(1974).
- 25) A. A. Milgram ; J. Appl. Phys., 54, 1053(1983).
- 26) A. Scherer and O. T. Inal ; Thin Solid Films, 119, 413 (1984).
- 27) A. Scherer and O. T. Inal, ibid, 113, 112 (1984).
- 28) A. A. Milgram ; J. Appl. Phys., 54, 4692(1983).
- 29) D. K. Edwards et al. ; Solar Energy Mater., 6, 1 (1962).
- 30) H. Tabor ; “Conf. Use of Solar Energy,” Vol. 2., p. 1A, Tucson, Arizona, 1956.
- 31) J. Jurisson et al. ; J. Vac. Sci. Tech., 12, 1010(1975).
- 32) R. E. Peterson and J. W. Ramsey, ibid, 12, 174 (1975).
- 33) S. N. Patel et al. ; Solar Energy Mater., 11, 129 (1985).
- 34) R. J. H. Lin and R. B. Zimmer ; “Optimization of Coating for Solar Collectors”, Phase II, Honeywell Inc. 1977, p. 85.
- 35) H. Y. B. Mar et al. ; Thin Solid Films., 39, 95(1976).
- 36) G. McDonald ; “A Survey of Coating for Solar Collectors”, NASA, TMX-71830 (1974).
- 37) O. T. Inal et al. ; Solar Energy Mater., 4, 333 (1981).
- 38) P. O. May et al. ; ibid, 9, 253 (1983).
- 39) J. C. Mabon et al. ; ibid, 7, 375 (1982).
- 40) R. B. Pettit et al. ; ibid, 7, 153 (1982).
- 41) L. M. Murretal ; Thin Solid Films, 72, 111 (1980).
- 42) G. Zajac et al. ; J. Appl. Phys., 51, 5544(1980).
- 43) A. Scherer and O. T. Inal ; Thin Solid Films, 119, 413 (1984).
- 44) M. Valayapre et al. ; Solar Energy Mater, 2, 177 (1980).
- 45) P. O. May et al. ; ibid, 9, 253 (1983).
- 46) G. Zajac and A. Ignatiev ; ibid, 2, 239 (1980).
- 47) P. H. Holloway et al. ; Thin Solid Films, 72, 121(1980).
- 48) O. T. Richie et al. ; Solar Energy Mater., 2, 167 (1980).
- 49) C. M. Lampert ; Thin Solid Films, 72, 73(1980).
- 50) A. Ignatiev et al. ; Solar Energy Mater, 1, 69(1979).
- 51) C. M. Lampert et al. ; ibid, 1, 81(1979).
- 52) O. T. Inal et al. ; Thin Solid Films., 83, 399 (1981).
- 53) J. N. Sweet and R. B. Pettit ; SAND-82-0964. SNL.
- 54) G. Zajac and A. Ignatiev ; Appl. Phys. Lett., 41, 435 (1982).
- 55) O. T. Richie et al. ; Solar Energy Mater., 2, 167 (1980).
- 56) 種村 ; “表面技術総覧”, 鶴飼他 3 名編, 広信社, 東京, 昭58, p. 431.
- 57) ref. 2), p. 60 ref. 56), p. 801.
- 58) A. Anderson et al. ; J. Appl. Pys, 51, 754 (1980).

- 59) A. Scherer and O. T. Inal ; Thin Solid Films, 101, 311 (1983).
- 60) 浅野ら, 金表. 57回講演大会予稿, 156 (1978).
- 61) たとえば ref. 56), p. 495.
- 62) M. A. Encheva ; J. Appl. Chem. USSR, 45, 318 (1972).
- 63) M. Van der Leij ; J. Electrochem. Soc., 125, 1361 (1978).
- 64) J. C. Mabon and O. T. Inal ; Thin Solid Films, 115, 51(1984).
- 65) P. O. May and O. T. Inal. *ibid*, in press.
- 66) SiN. Patel and O. T. Inal ; *ibid*, 113, 47(1984).
- 67) A. Scherer and O. T. Inal ; *ibid*, 113, 112 (1984) ; 119, 413 (1984).
- 68) C. Homuhal et al. ; Solar Energy Mater., 4, 309 (1981).
- 69) K. I. Hagemark and P. E. Toren ; J. Electrochem. Soc., 122, 993 (1975).
- 70) L. W. Masters et al. ; NBS-IR 81-22327.
- 71) K. Wada et al. ; J. Appl. Electrochem., 9, 445 (1979).
- 72) A. Anderson et al. ; J. Appl. Phys., 51, 754 (1980).
- 73) A. Ignatiev et al. ; Appl. Phys. Lett., 34, 42(1979).
- 74) C. G. Granqvist and G. A. Niklassen ; J. Appl. Phys., 49, 3512(1978).
- 75) C. G. Granqvist ; Appl. Phys. Lett., 35, 268 (1979).
- 76) J. N. Sweet et al. ; Solar Energy Mater, 10, 251 (1984).
- 77) R. W. Balluffi et al. ; Mater. Sci. Eng., 53, 93(1983).
- 78) O. T. Inal and A. Scherer ; J. of Mater. Sci., 21, 729 (1986).
- 79) T. E. Evans et al. ; Trans. Inst. Met. Finish., 51, 108 (1973).
- 80) J. M. Schreyer et al. ; Corr. Abs., 20, 100 (1981).

お 知 ら せ

従来、報文は原則として、本研究会の研究発表会で発表されたものとする、という規定がございましたが、このたび検討の結果、その一文を削除し、報文は、全国各地の会員の方々より自由に投稿して頂くことになりましたので、お知らせいたします。

その他原稿の種類では、“見学記”は“見聞記”に、“会員の声”は“談話室”に変更されました。
(奥付参照)