

磁歪振動子の高周波振動によるキャビテーション発生と殺菌効果

著者	中村 翔太郎, 鈴木 峻, 池畑 芳雄, 上野 敏幸, 柿川 真紀子, 山田 外史
著者別表示	Nakamura Shotaro, Suzuki Takashi, Ikehata Yoshio, Ueno Toshiyuki, Kakikawa Makiko, Yamada Sotoshi
雑誌名	電気学会研究会資料. MAG, マグネティックス研究会
巻	2010
号	167
ページ	29-32
発行年	2010-11-26
URL	http://doi.org/10.24517/00049769



磁歪振動子の高周波振動によるキャビテーション発生と殺菌効果

中村 翔太郎*, 鈴木 峻, 池畑 芳雄, 上野 敏幸, 柿川 真紀子, 山田 外史 (金沢大学)

Cavitation generation and bactericidal effect by high-frequency vibration of magnetostrictive vibrator

Shotaro Nakamura, Takashi Suzuki, Yoshio Ikehata, Toshiyuki Ueno,
Makiko Kakikawa, Sotoshi Yamada (Kanazawa University)

It is verified that the ultrasound creates micro-air bubbles as cavitation, and the collapse of the bubble contributes to the generation of a shock wave, heat, and radicals before. We fabricated the open type cavitation generator by high frequency excitation of some 10 kHz based on the previous closed type generator. We examined that the generator creates an effective cavitation and radicals in an aquatic medium. And the inactivation of a virus by the phenomena is discussed by bio-medical techniques.

キーワード: キャビテーション, パルスパワー, ラジカル, メチレンブルー, 水質浄化, 殺菌
(Cavitation, pulse power, radical, methylene blue, water purification, bactericidal)

1. はじめに

キャビテーションとは、液体を短時間に断熱膨張させた場合に、飽和水蒸気圧以下の圧力状態で無数の小さな気泡が発生・崩壊する現象である。この無数の微小気泡が崩壊したとき、微小空間に大きな圧力衝撃波や相当する熱が生じる。これは、微小気泡が崩壊することによってできた液中の空洞に気泡周囲の水が殺到し、衝突・分散するためである。このとき発生する圧力衝撃波は、平均 1 GPa, 10,000 K に達するパルスパワーである。また、光媒媒である二酸化チタン (TiO₂) 粒子を水媒質に添加すると、キャビテーション崩壊時のパルスエネルギーによって TiO₂ が励起し、強力な酸化分解力を示すラジカルが発生することが確認されている。これは、光触媒に紫外線を照射した場合と同じ現象である。ラジカルは周囲の有機物を高効率で分解でき、その反応性の高さから、細菌滅菌をはじめとした環境浄化分野での応用が進んでいる^(1,2)。

本研究では、キャビテーション、ラジカルの発生から水質汚濁の原因となる微生物を滅菌することを目的としている。現在、超磁歪素子 Terfenol-D を搭載した超磁歪アクチュエータを利用した機構を用いて研究を行っている。この機構では水で満たされた密閉空間 (閉空間) でキャビテーションを発生させることができ、これまでの検証から、この閉空間型キャビテーション発生装置の駆動により、TiO₂ 粒子を添加した水媒質中にキャビテーションを発生させ、キャビテーション崩壊による圧力衝撃波、ラジカルの酸化分解作用により大腸菌・ウイルスを滅菌・不活性化できることが明らかとなった^(3,4)。しかし、この装置では浄化する水が閉空間にある必要があるため、超磁歪素子 Galfenol^(6,6) の高周波振動を利用した、閉空間でキャビテーションを発生させる装置を考案した。

今回、閉空間および閉空間にキャビテーションを発生させる 2 種類の装置における、それぞれの微生物殺菌能力について、メチレンブルー還元反応実験による評価を行った。さらに、微生物殺菌評価として、閉空間型キャビテーション発生装置を用いて電気泳動法によるウイルスのコートタンパクの損傷評価を行った。

2. キャビテーション・ラジカル発生と殺菌効果評価方法

<2-1> キャビテーションおよびラジカルの発生

キャビテーションは、外圧が液体の蒸気圧より低くなると、液体が蒸発しキャビテーションが発生する。ここで、液体に溶解する気体量が少ない場合、液体の絶対圧力を P 、蒸気圧を P_v とすると、

$$P - P_v \leq 0 \quad (1)$$

を満たせば、微粒子を核として気泡核が徐々に気泡に成長し、キャビテーションが発生する。

また、TiO₂ を添加した水媒質中にキャビテーションを発生させると、キャビテーション崩壊エネルギーにより TiO₂ は励起し、ヒドロキシラジカル ($\cdot\text{OH}$) およびスーパーオキサイドアニオンラジカル ($\cdot\text{O}_2^-$) が生成される⁽⁶⁾。

<2-2> TiO₂ 励起によるラジカルの生成過程

TiO₂ は 3.2 eV のバンドギャップを持っている。このバンドギャップに相当するエネルギーを TiO₂ に与えると、価電子帯にある電子が励起する。本研究では、キャビテーション気泡崩壊時に生じるエネルギーによって TiO₂ を励起している。TiO₂ 励起から $\cdot\text{OH}$ 生成までの過程を図 1 に示す⁽⁷⁾。

① 励起過程: $\text{TiO}_2 \rightarrow e^- + h^+$ (2)

TiO₂ が励起されることにより、伝導帯電子 (e_{CB}) および価電子帯正孔 (h⁺_{VB}) が生じる。

② 還元過程: $e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^-$
伝導帯電子がTiO₂の酸素分子を還元またはTiO₂表面に捕足され、補足電子 (e_t) となり酸素分子を還元し、スーパーオキサイドアニオンラジカル (・O₂⁻) が生成する。

③ 酸化過程: $h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$
価電子帯正孔が吸着した水分子を酸化、またはTiO₂表面に捕足された捕捉正孔 (h_t⁺) となり、吸着した水分子を酸化し、ヒドロキシラジカル (・OH) が生成する。

④ 再結合過程: $e^- + h^+ \rightarrow TiO_2$
反応に参与しなかった伝導帯電子、捕捉電子が価電子帯正孔または捕捉正孔と再結合する。

さらに、・OH はキャビテーション気泡崩壊時のエネルギーが直接水分子に参与し、自身がかい離することによって生成される。



<2.3> 磁歪振動子を用いたキャビテーション発生装置

(1) 閉空間型キャビテーション発生装置

閉空間型キャビテーション発生装置の概形を図2、諸特性を表1に示す。また、超磁歪アクチュエータの電流-変位特性を図3に示す。閉空間型キャビテーション発生装置の上部にはGMAが接続されており、交流磁界によって励磁することによって内部の超磁歪素子 Terfenol-D が伸縮し、その振動は直結したピストン・シリンダーに伝わる。装置下部の水槽とピストンは密着しており、超磁歪アクチュエータの振動によって水槽内の水媒質が断熱圧力変化し、キャビテーションが発生する。このとき、水槽内の圧力 $F(t)$ は、

$$P(t) = P - \frac{f_g}{S} \quad (6)$$

P : 大気圧 f_g : 発生力 S : ピストン断面積
となるから、キャビテーションの発生条件は、(1)式より、

$$P - P_V \leq \frac{f_g}{S} \quad (7)$$

である。超磁歪アクチュエータの最大発生力 8,300 N、ピストン径 158 mm^φより、

$$\frac{f_g, \max}{S} \approx 4.23 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (8)$$

と求まる。ここで、 $P - P_V = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ であるから(3)式の条件を満たし、水槽内にキャビテーションが発生する。

(2) 閉空間型キャビテーション発生装置

前項の閉空間型キャビテーション発生装置では数 10~数 100 Hz という比較的低い周波数でのキャビテーション発生が可能であるが、キャビテーション発生には密閉空間が必要であり、浄化の対象物を密閉空間に置く必要がある。そこで、閉空間でもキャビテーションを発生させる装置を考案した。閉空間型キャビテーション発生装置の概形を図4に示す。振動子として、1.0 mm 角、10 mm 長の磁歪振動子 (Galifenol: Fe_{81.6}Ga_{18.4}) を用いた。振動子の両端にバイアス磁石 (ネオジム磁石) を接着することで、図5のように振動子の電流-変位特性の線形領域のみ利用し、効率よく振動子を振動させられるようにしている。

コイルに電流を流すと、コイルからの交流磁界によって振

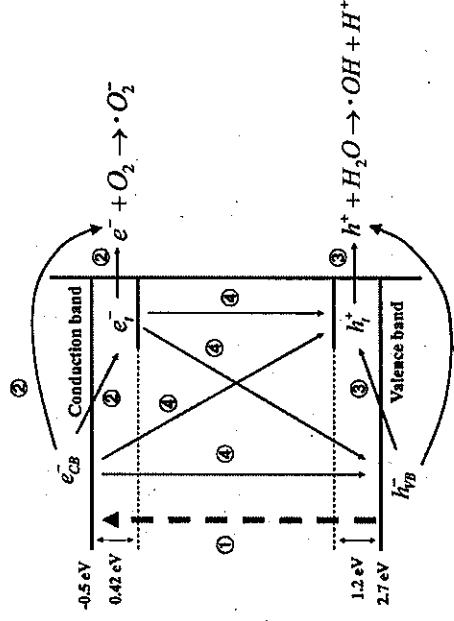


図1 TiO₂ 励起によるラジカル生成過程
Fig.1 Generation radical by exciting TiO₂.

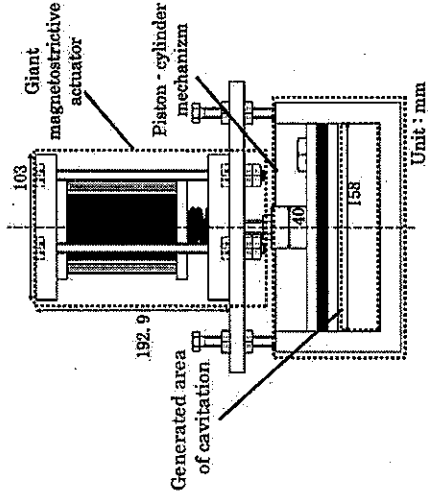


図2 閉空間型キャビテーション発生装置
Fig. 2 Close type cavitation generator with GMA and piston-cylinder mechanism.

表1 閉空間型キャビテーション発生装置諸特性

Table 1 Parameter on close type cavitation generator.

Parameters	Value
Actuator diameter	103 mm
Actuator height	192.9 mm
Plunger material	Terfenol-D
Size of plunger	20 mm ^φ × 120 L mm
Exciting coil	1,200 turns
Magneto motive force	6,000 AT
Maximum stroke	120 μm
Maximum force	8,300 N
Cylinder inside diameter	158 mm ^φ
Water tank capacity	500 ml

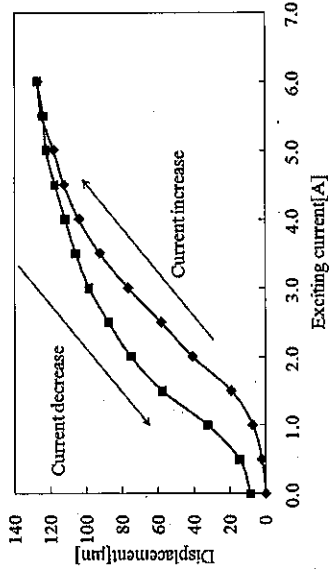


図3 開空間型キャビテーション発生装置の変位特性
Fig.3 Current vs. displacement response of GMA.

動子が振動する。この振動によって水中に圧力分布が生じ、圧力が負圧となったところでキャビテーションが発生する。しかし、キャビテーションを発生させるにはある限界以上の速度で水を振動させる必要がある。

ここで、振動子と直上の水が一緒に運動すると仮定すると、水面から $H[m]$ の位置 (振動面) での圧力 $P_1[Pa]$ は

$$P_1 = P_0 - \rho g H - \rho X \omega^2 \sin \omega t \quad (9)$$

となる。尚、 P_0 は大気圧 $[Pa]$ 、 ρ は水の比重 $[kg/m^3]$ 、 X はストロークの半値 $[m]$ 、 ω $[rad/s]$ は振動角周波数である。また、キャビテーションは $P_1 < 0$ のときに発生する。図4の装置では各パラメータは表2のようになるため、キャビテーション発生に最低限必要な周波数は、

$$f > 13 \text{ kHz} \quad (10)$$

となる。今回、周波数 20 kHz での駆動を行ったため、キャビテーション発生条件を十分満たすと考えられる。

<2.4> キャビテーション発生装置の殺菌能力評価方法

(1) メチレンブルー還元反応実験

メチレンブルー還元反応実験により、 TiO_2 励起によるラジカル生成量の評価を行うことにより、開空間型、開空間型キャビテーション発生装置における微生物殺菌能力の評価を行った。図6の化学式で表わされるメチレンブルー (Methylene blue: MB) 溶液は通常青色を示す液体である。MB は TiO_2 励起波長域 380 nm 付近に吸収を持たず、また紫外線照射によっても変性しないため取り扱いに安全であり、本実験にて適したモデルであるといえる。また、MB はラジカルと反応し、MB は還元され図6のロイコメチレンブルーという無色の物質に変化するため、メチレンブルーの色が脱色されていく。よって、メチレンブルーの吸光度を測定することでラジカル量を評価することができる。

MB 還元反応実験では、表3に示す MB 溶液を用いた。蒸留水 500 ml に濃度 8.3 g/l の MB 溶液を 0.5 ml、ラジカル補足剤として H_2O_2 (3.0%) を 10 ml 混合した。また、開空間型、開空間型キャビテーション発生装置における試験条件をそれぞれ表4、表5に示す。開空間型キャビテーション発生装置において、Control1 (C1) に表3の MB 溶液を添加し、Control2 (C2) には MB 溶液に 2 mm ϕ の TiO_2 粒子を 500 g 添加した。これら2つの試験液 C1、C2 は遮光袋に入れることにより紫外線の影響を小さくした。また、振動を印加す

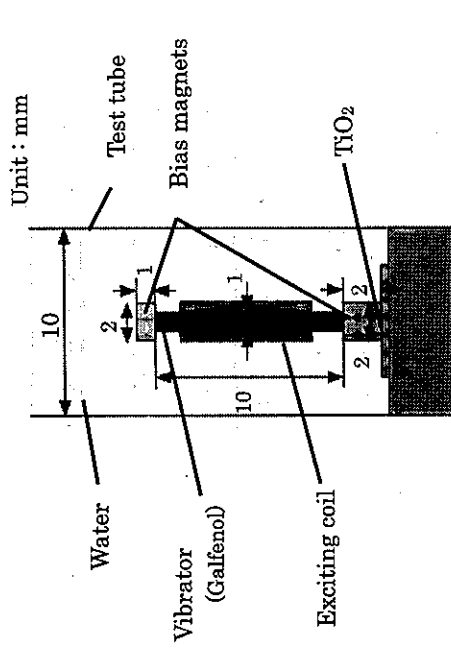


図4 Galfenol を用いた開空間型キャビテーション発生装置
Fig.4 Open type cavitation generator with Galfenol.

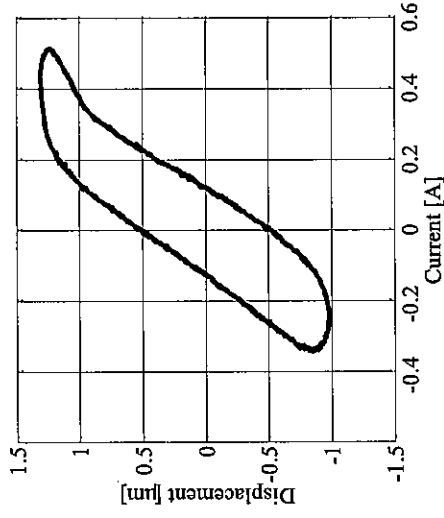


図5 振動子の電流-変位特性
Fig.5 Current vs. displacement response of vibrator.

表2 開空間型キャビテーション発生装置のパラメータ
Table 2 Parameter on open type cavitation generator.

Parameters	Value
Vibrator material	Galfenol
Size of vibrator	1×1×10 mm
Exciting coil	390 turns
Magneto motive force	137 AT
Maximum force	10 N
Maximum stroke	2 μm
Atmosphere pressure P_1	1.0×10 5 Pa
Height from vibrator to the water surface H	1.5×10 $^{-3}$ m
Mass density of water γ	1.0×10 3 kg/m 3
Angular frequency of vibration f	2.0×10 4 rad/s

表 3 メチレンブルー還元反応実験溶液

Items	Amount
Distilled water	500 ml
Methylene blue	0.5 ml
H ₂ O ₂ (Oxydol ; 3.0 %)	10 ml

る試験液 Exposure (E) は、C2 の試験条件に加え、閉空間型キヤピテーション発生装置駆動による振動印加を与えた。超磁歪アクチュエータの駆動条件は、5 A, 120 Hz で行い、駆動時間は 0 から 30 分間の計 6 点について吸光度の測定を行った。閉空間型キヤピテーション発生装置においては、C1, C2, E の小試験管に表 3 の MB 溶液を 2 ml 添加し、C2, E には 1 mm^φ の TiO₂ 粒子を 2.2 g 添加した。さらに E には閉空間型キヤピテーション発生装置での振動印加を行い、駆動時間 0, 30, 60 分間での各溶液の吸光度を測定した。なお、C2, E に関しては紫外線による TiO₂ 励起の影響を防ぐためアルミニウム箱による遮光を行った。

(2) 電気泳動法によるウイルスのコートタンパク損傷評価

電気泳動法を用いて、ウイルスのコートタンパクの損傷評価を行った。また、装置としては閉空間型キヤピテーション発生装置を用いた。今回、ウイルスの中では特に簡単な構造である MS2 ファージを用いた。MS2 ファージは直径約 12 nm であり、周囲をコートタンパクで包まれた正二十面体構造をとっている。また、中心部に核酸の RNA を有している。RNA の周囲にはコートタンパクと呼ばれるタンパク質が取り囲んでおり、コートタンパクが損傷を受けると、ウイルスは他の生物への感染力を失い、不活性化に至る。電気泳動法は泳動距離の違いからタンパク質の分子量を定量する方法である。キヤピテーションの発生から生じる圧力衝撃波、ラジカルの酸化分解作用によって、ウイルスのコートタンパクが大きな損傷を受けていれば、タンパク質の分子量の差異によって泳動距離が変わる。よって、振動印加を与えていないウイルスとの比較により、ウイルスの損傷の程度を明確にすることができる。

表 6 に電気泳動評価の試験液条件を示す。3 種類の試験液 Exposure1 (E1), Exposure2 (E2), Exposure3 (E3) のウイルスには超磁歪アクチュエータによる振動印加を与え、さらに試験液 E2, E3 のウイルスには TiO₂ 粒子を添加し、ラジカルの発生を狙う。また、比較のために試験液 C1 はウイルス溶液のみ、C2, Control3 (C3) のウイルスにはそれぞれ試験液 E2, E3 と同量の TiO₂ 粒子を添加し、水中で暗所保管した。超磁歪アクチュエータは交流励磁電流 5 A, 60 Hz で駆動を行い、60, 90, 120 分間の駆動後にそれぞれウイルス溶液を取り出し、サンプルとした。サンプルは、ドデシル硫酸ナトリウムとメルカプトエタノールにより 1 分子に結合しているタンパク質の S-S 結合を解き、電気泳動を行った。この操作により、ゲル中を進むタンパク質の移動距離は分子量のみに依存する。電気泳動終了後は、ゲル中のタンパク質の染色を行い、画像処理によってタンパク質の量を濃度換算値として数値化した。

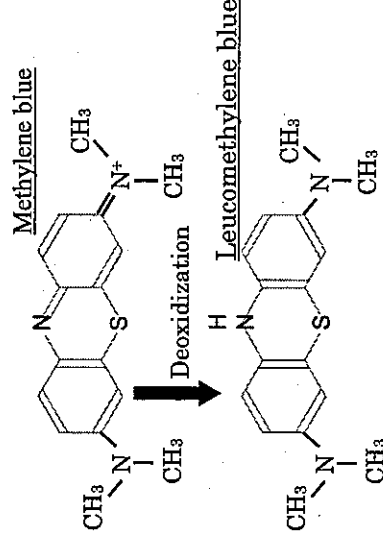


図 6 メチレンブルー還元反応
Fig.6 Deoxidize of methylene blue

表 4 閉空間キヤピテーション発生装置での実験条件

Table 4 Condition for close type cavitation generator.

Sample	Condition
C1	MB only
C2	MB + TiO ₂ (2 mm ^φ , 500 g)
E	MB + TiO ₂ (2 mm ^φ , 500 g) + Driving

表 5 閉空間キヤピテーション発生装置での実験条件

Table 5 Condition for open type cavitation generator.

Sample	Condition
C1	MB only
C2	MB + TiO ₂ (1 mm ^φ , 2.2 g)
E	MB + TiO ₂ (1 mm ^φ , 2.2 g) + Driving

表 6 電気泳動評価における試験液条件

Table 6 Condition for electrophoretic method.

Sample	Condition
C1	Virus only
C2	Virus + TiO ₂ (2 mm ^φ , 0.2 g)
C3	Virus + TiO ₂ (2 mm ^φ , 2 g)
E1	Virus + Driving
E2	Virus + TiO ₂ (2 mm ^φ , 0.2 g) + Driving
E3	Virus + TiO ₂ (2 mm ^φ , 2 g) + Driving

3. キャビテーション発生装置による殺菌能力評価結果

<3.1> メチレンブルー還元反応実験

(1) 閉空間キャビテーション発生装置駆動による MB 還元反応結果

図 7 に閉空間型キャビテーション発生装置駆動による MB 脱色評価結果を示す。閉空間型キャビテーション発生装置の駆動時間に依存して溶液の脱色を進行させることができた。MB 溶液に 2 mmφ の TiO₂ 粒子を 500 g 添加した C2 の試験液において、駆動時間に依存して吸光度に変化が見られるのは、遮光が不十分なために TiO₂ 粒子に紫外線が照射され、MB 脱色反応が進んだものと考えられる。30 分間の駆動を行った場合、キャビテーション発生装置の振動印加の有無(C2 および E の比較)で、約 13 % の差が見られ、閉空間型キャビテーション発生装置の駆動により、TiO₂ 粒子の添加からラジカルを発生させることができた。

(2) 閉空間型キャビテーション発生装置駆動による MB 還元反応結果

図 8 に閉空間型キャビテーション発生装置駆動による MB 脱色評価結果を示す。縦軸は各メチレンブルー溶液の吸光度の相対比、横軸は E の振動印加時間である。ここで、相対比は、各溶液の (30, 60 分での吸光度) / (0 分での吸光度) で算出した。試料 C1, C2, E の実験条件を表 2 に示す。振動印加を行わない試料 C1 と C2 の吸光度を比べると、TiO₂ を添加した C2 に吸光度の減少が見られた。光による TiO₂ の励起は抑制したものの、不明ではあるが励起がうかがえる。一方、振動印加を行った試料 E では、試料 C2 より大きな吸光度の減少が見られ、振動印加時間を増やすとメチレンブルーの脱色も顕著になった。よって、キャビテーションが発生していると考えられる。

<3.2> 電気泳動法を用いたウイルスのコートタンパク損傷評価結果

電気泳動後のゲルに対し画像処理を行い、濃度換算した値を相対比で表した結果を図 9 に示す。結果は振動印加群(E)、比較群(C)の間でより顕著な差を示した分子重 13 kDa での濃度換算値を相対比にした。結果から、振動印加のみを 120 分間与えたウイルス(E1)は、ウイルス溶液の場合(C1)と比べ、約 4 % の濃度減少があった。これは、キャビテーションの圧力衝撃波により、ウイルスのコートタンパクが損傷を受けて分子量が変化し、濃度が減少したものと考えられる。また、TiO₂ 粒子を添加した試験液において、120 分間の振動印加を与えたウイルス(E2, E3)では、水中保管したウイルス(C2, C3)と比べ、TiO₂ 粒子の添加量が少ない場合(C2, E2 間)で 8 %、多い場合(C3, E3 間)で 13 % の濃度減少が見られ、キャビテーションの圧力衝撃波およびラジカルの酸化分解作用の影響が見られた。さらに、これらの影響はキャビテーション発生装置の駆動時間および、TiO₂ 粒子量に依存してより顕著になっていることが分かった。

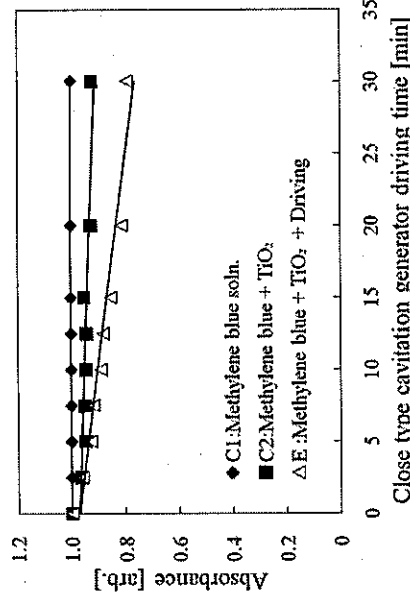


図 7 閉空間型キャビテーション発生装置駆動時間によるメチレンブルー還元反応影響

Fig.7 Close type cavitation generator driving time dependence of methylene blue bleaching.

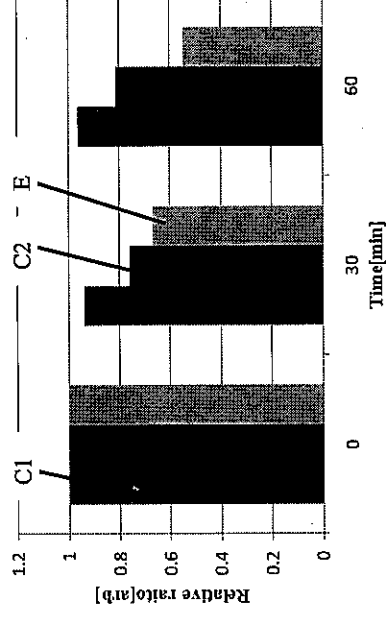


図 8 閉空間型キャビテーション発生装置駆動時間によるメチレンブルー還元反応影響

Fig.8 Open type cavitation generator driving time dependence of methylene blue deoxidize

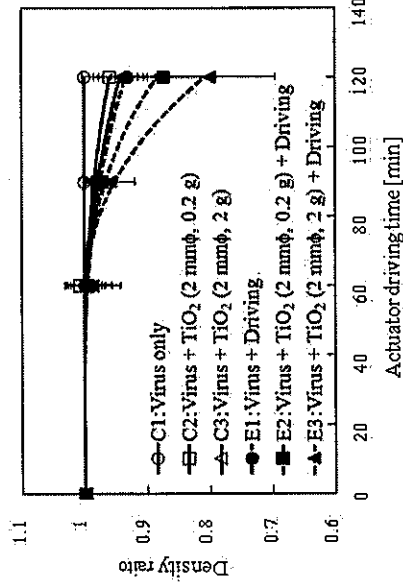


図 9 電気泳動法によるコートタンパク損傷評価結果
Fig.9 Evaluation of court protein damage by electrophoretic analysis.

4. まとめ

今回、これまで用いていた Terfenol-D を搭載した閉空間型キャビテーション発生装置に加え、新たに Galfenol を用いた閉空間でのキャビテーション発生を考案した。これら2種類のキャビテーション発生装置を用い、MB還元反応実験を行い発生するラジカルの定量を行った。また、閉空間型キャビテーション発生装置によって振動印加を与えたウイルスに対し、電気泳動法によるウイルスコートタンパクの影響分析を行った。以下に、今回の検証結果を示す。

- (1) 閉空間型キャビテーション発生装置を用いた MB 還元反応実験において、30 分間の装置駆動により 500 ml の MB 溶液を 13% 脱色させることができた。また駆動時間が長くなるほど MB 溶液の脱色は進行した。
- (2) 閉空間型キャビテーション発生装置を用いた MB 還元反応実験により、60 分間の駆動で 2 ml の MB 溶液を 26% 脱色することができ、さらに駆動時間に依存して MB の脱色が進行した。
- (3) 電気泳動法によるウイルスのコートタンパクの影響分析結果から、ウイルス溶液に 2 mm² の TiO₂ 粒子を 2 g 添加し、キャビテーション発生装置を 120 分駆動した場合に、分子量 13 kDa のコートタンパク分子が 13% 変化し、キャビテーションの圧力衝撃波およびラジカルの酸化分解作用による影響がみられた。

閉空間型および閉空間型キャビテーション発生装置の駆動により MB の還元反応が進んだことから、2つの装置において MB 溶液中にキャビテーションが発生し、TiO₂ 励起からラジカルが発生したものと考えられる。また、閉空間型と閉空間型で 30 分間駆動の MB 溶液の吸光度を比較すると、閉空間の方が MB 溶液の脱色が大きくなっている。どちらの装置でも MB 1 ml に対し TiO₂ 1 g であり、また閉空間型に添加した TiO₂ は 2 mm² と閉空間型に添加した 1 mm² より大きく、TiO₂ の総表面積が小さい。一般的に TiO₂ 粒子の表面積が大きくなるほど、キャビテーションの曝露される面積が増加するため、ラジカルの発生量が多くなる。

閉空間型に比べ TiO₂ の総表面積が小さいにもかかわらず MB がより脱色されていることから、微生物殺菌能力は閉空間型の方が高いと考えられる。閉空間型キャビテーション発生装置では密閉空間にキャビテーションを発生させるため、大容量の汚濁水を浄化するのに適していると考えられ、閉空間型キャビテーション発生装置では密閉空間型キャビテーション発生装置では、密閉空間に水を封入する必要がないため、例えば、水の流れがある配管内などにも適用できる。電気泳動法によるウイルスのコートタンパクの損傷評価結果より、キャビテーション崩壊による圧力衝撃波、酸化分解作用を用いる影響により、コートタンパクの分子において分子量の変遷が見られた。よって、キャビテーション発生装置の駆動によりウイルスのコートタンパクが損傷を受けたことが示唆された。

謝辞

研究の一部は、科学研究補助金挑戦的萌芽研究（課題番号 22656067）により行われた。

文 献

- [1] N.Shimizu, C.Ogino, M.F.Dadjour and T.Murata, Sonocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ pellets in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol.14, pp.184-190, 2007.
- [2] M.Cho, H.Chung, W.Choi and J.Yoon, Different Inactivation Behaviors of MS-2 Phage and Escherichia coli in TiO₂ Photocatalytic Disinfection, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol.71, pp.270-275, 2005.
- [3] H.Suzuki, S.Yamada, M.Kaikikawa, Y.Matsumoto and M.Iwahara, Application of Giant Magnetostrictive Actuator in the Generation of Radicals, *J. of the Japan Society of Applied Electromagnetics and Mechanics*, Vol.17, pp.145-148, 2009.
- [4] T.Suzuki, S.Nakamura, T.Ueno, M.Kaikikawa, S.Yamada, Inactivation of virus by pulse power based on cavitation phenomenon, *The Papers of Technical Meeting on Magnetics, IEE Japan, MAG-09-154*, 2009.
- [5] A. E. Clark, M. Wun-Fogle, J. B. Restorff, Magnetostrictive Properties of Body-Centered Cubic Fe-Ga and Fe-Ga-Al Alloy, *IEEE, Trans. Mag.*, Vol.37, pp. 3238-3240, 2000.
- [6] A. E. Clark, M. Wun-Fogle, J. B. Restorff, Magnetostrictive Properties of Gallenol Alloys under compressive stress, *Materials Transaction*, Vol.43, pp.881-886, 2002.
- [7] 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門光触媒, 3, 7 章, 東京図書 (2004)