

OVERVIEW (1)

鉄鋼材料における表面・界面の諸問題

岡田 秀 弥, 井 上 泰

新日本製鉄株式会社基礎研究所 〒211 川崎市中原区井田 1618

(1980年10月4日受理)

Problems Related to Surface or Interface Properties in Steel Products

Hideya Okada and Tohru Inoue

Fundamental Laboratories, Nippon Steel Corp. Ida Nakaharaku, Kawasaki 211

(Received October 4, 1980)

There still exist numerous problems to be solved in steel manufacturing processes or steel products, which are somehow related to surface or interface properties. Progress in experimental techniques in the field of surface or interface analysis is firstly described from a historical viewpoint. Then, emphasis is placed upon the introduction of recent experimental attainments in clarifying the relationship between surface or interface chemistry and properties of steel products. Future problems to be solved are also discussed.

1. はじめに

近年、鉄鋼材料の問題で表面、界面の現象に集約されるものが非常に多くなりつつある。Table 1 は鉄鋼材料の表面、界面に関する現在の問題をまとめて示したものである。大きくわけて表面特性支配型のものと界面特性支配型のものとあり、前者は主に環境因子による表面特性の劣化に関するもの、後者は結晶粒界に帰因する割れとか脆化に関するものが主である。これからもわかるように、今日鉄鋼材料の問題点として指摘される多くの事柄が、表面、界面の問題に集約されている感があり、その一つは鉄鋼材料の腐食、他の一つは粒界への不純物の濃縮による脆化現象といえるであろう。これら表面、粒界に関する事柄は、昔から経験的に推測され、また現象論的に理解されてきた事ではあるが、研究者にとっては融靴搔痒の感があり、長い間表面とか粒界の状態を直接知りたいという要望が非常に強く、その要望が、近年

になり、多くの表面、界面分析機器の発展により満たされつつあるというのが現状であろう。オージェ電子分光を代表とする表面分析法の進歩は第一には真空技術の発達によることが大きいけれどもこれらの強い要望により進歩したといっても過言ではない。これらの表面分析法の進歩により多くの現象の理解が深まり、今や鉄鋼材料の表面、界面の諸問題解決のためにはこれらが必須の武器であるという認識になっている。

ここではいくつかの例についてこれらの問題を歴史的に眺め、表面状態あるいは界面の状態と鋼の性質の関係がどうなっているかが如何にわかってきたか^{(1)~(6)}を説明し、あわせて将来を展望したい。

2. 不動態皮膜と耐食性

良く知られているようにステンレス鋼の耐食性が良いのは表面に非常に薄い耐食性の良い皮膜が

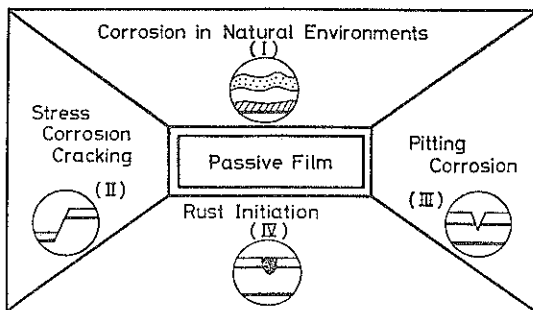
Table 1. Problems related to surface or interface properties in steel products

鉄鋼材料の表面・界面に関する諸問題

現在の問題	
1. 環境に依存した材料特性の劣化 —表面特性支配型—	湿潤環境での錆の発生……普通鋼 (均一腐食) 低合金鋼 湿潤環境での孔食・隙間腐食の発生 (不均一腐食) ステンレス鋼 湿潤環境での応力腐食……構造用鋼 割れ (活性経路割れ) ステンレス鋼 湿潤環境での水素素性……高張力鋼 割れ (管・条・板…) 一性
	不働態特性
	活性経路の存在と環境との 組合せ
	侵入水素レベル材質の不均 一性
2. 製造プロセスおよび 使用条件に依存した 材料特性の劣化 (環境をのぞく) —界面特性支配型—	熱間脆性 ……普通鋼 低合金鋼 ステンレス 結晶粒界の脆化 ……低合金鋼 ミクロな割れの発生 ……低合金鋼 高張力鋼 溶接に伴う各種の割れ……低合金鋼 脆化 高張力鋼
	不均一性 (結晶粒界の液化 ～粒界でのキャビティーの 生成・成長)
	↓ 粒界の化学成分変化による 結合力の低下 (析出・欠乏 層・偏析)
	局所的な decohesion
	成分変化・結晶粒の粗大化
3. 潤滑・摩耗	

できて溶解速度を急激に減少させるからである。

Fig. 1 に示す如く不働態が理解されないと腐食

Fig. 1. Corrosion diagram⁽⁶⁾

の現象は理解できない⁽⁶⁾。錆びの問題も同様である。中でも一番重要で関心が深いのは全面腐食ではなく局部腐食である。耐食性の優劣はこのような不働態皮膜の物理的および化学的性質に依存しているので、良い耐食材料をうるためには合金成分、環境条件により皮膜の化学組成、構造がどのように変わるかを明らかにすることが必要である。歴史的にはポテンシオスタットの発展により

分極曲線を測定することによって電気化学的挙動の違いが明確にわかるようになった。即ち、Cr や Mo などの効果の現象論的な整理はできるようになり、0.4 volt を境に不働態の性質が変わることがわかった。また、エリプソメトリーの測定により不働態皮膜の厚さが 10~50 Å と非常に薄いことがわかった。しかしながら Cr や Mo 添加による皮膜の直接的な変化は不明であった。皮膜の化学成分、構造変化を直接知ることが合金元素の役割を解明する上で重要であり、表面の薄い膜の分析技術が強く望まれてきた。AES や ESCA の出現により不働態皮膜についての基本的なことがいろいろと解明されてきたのである。ここでは 1 例として Mo の機能について述べる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。Mo は Fe に添加されても効果はないが Fe-Cr 合金に添加されると非常に耐食性を増す。即ち、Mo が添加されると先に述べた 0.4 volt の限界を越え全領域にわたって特性が良くなり Cr 量を増した場合と似てくる。このことは非常に重要な意味をもつが現在必ずしも見解が一致しているわけではない。Fig. 2 に示す如く Mo 添加により皮膜中

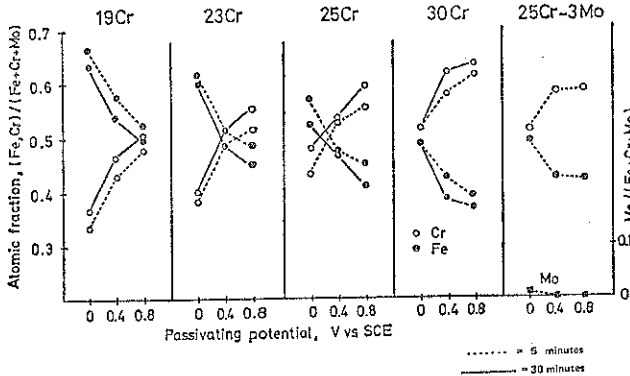


Fig. 2. Effect of molybdenum on the concentration of Fe and Cr in the surface region of passive film of feritic stainless steels.⁽⁷⁾

の Cr の濃縮が増大しているが、 Cl^- イオンの存在しない場合は Fig. 3 にみられる如く Mo 自身は皮膜下には存在しているが皮膜中には存在しない。これらの不働態皮膜は多くの人達の研究により主としてクロムの水和オキシ水酸化物からな

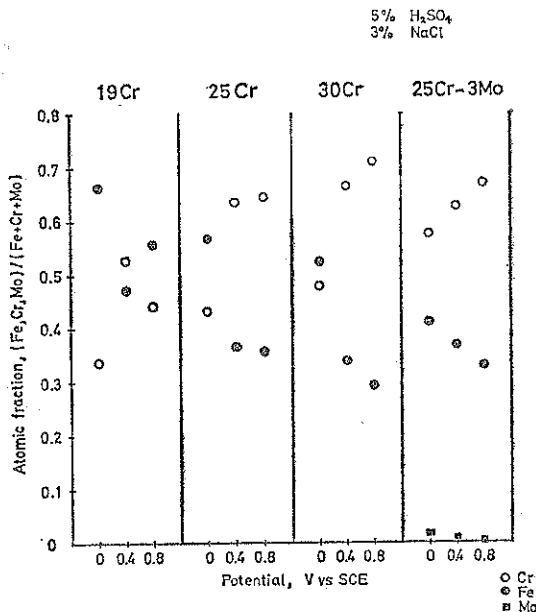


Fig. 4. Effect of chloride ion addition on the concentration of main alloying elements in the surface region of the passive film for Fe-Cr alloys and Fe-Cr-Mo alloy, formed in 5% H_2SO_4 solution containing 3% NaCl at 35 C saturated with nitrogen.⁽⁷⁾

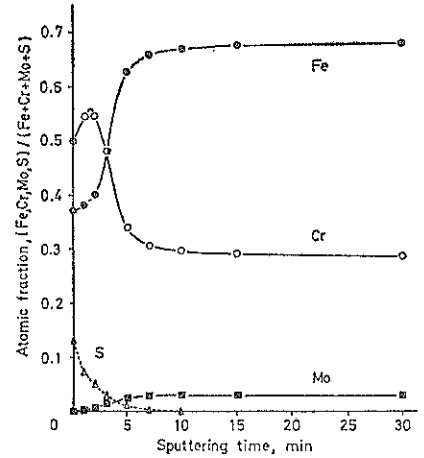


Fig. 3. Atomic fraction profile of Fe, Cr and Mo in the passive film of Fe-25Cr-3Mo steel as a function of sputtering time, passivated at 0.8 V in 5% H_2SO_4 at 35 C for 5 minutes.⁽⁷⁾

り、皮膜中の Cr の多いほど皮膜がつよいことがわかっており、上記の Mo の効果も Cr の濃縮効果にあると考えられる。ところでステンレス鋼は Cl^- イオンなどを含む溶液中では局部的な不働態皮膜の破壊が生じやすいが、高 Cr フェライトステンレス鋼に Mo を添加すると耐孔食性が良くなる。AES 測定結果によると Cl^- イオンの存在下では Fig. 4 に示す如く皮膜中に Mo が検出され、これから皮膜の破壊されたところに Mo が MoO_4^{2-} として吸着し再不働態化するということが推定される (Fig. 5)。海水中に MoO_4^{2-}

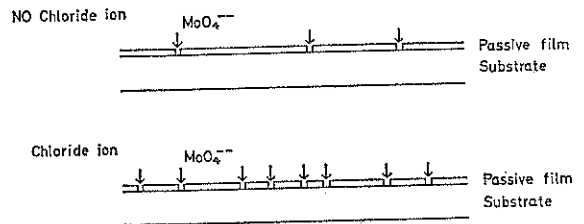


Fig. 5. Schematic illustration of the proposed model for the effect of molybdate and chloride ion on the breakdown of the passive film.⁽⁷⁾

を入れると材料に Mo が入ってなくても同様に良くなることからこの考えは妥当と思われる。

このように皮膜中および皮膜下の元素の挙動という点に関しては表面分析は大きな寄与をしてきたが、実際の溶液中で反応している状態での直接

の挙動はわからない。現在の皮膜測定は実は表面をとり出したとき沈澱したものを調べているに過ぎない。今後の耐食性の理解には動的観察すなわち溶液と反応している表面の状態を直接調べることが重要であろう。これにはエリプソメトリーの活用などが考えられる。即ち、AES や ESCA とエリプソメトリーの結果を良く対比させておき、溶液中の観察には光を利用するエリプソメトリーを利用する方法である。第二の点は先に述べた如く最も重要なのは局部腐食であるから反応の活性点についての正確な情報をうることである。このためには表面分析のビームの細束化、例えば1000 Å 以下のビームが必要である。AES では現在すでにこのレベルに達しているものもあるが、IMA では未だ不可能である。状態を知る上では特に ESCA の細束化が重要であろう。

3. 薄板の表面と化成処理

ステンレス鋼のような高合金鋼と異なり、一般の薄板は耐食性は良くない。従ってボンデ処理を行い、塗装して使われるか、表面処理鋼板として使われることが多い。

冷延鋼板をボンデ処理し塗装して使用する場合は、塗装耐食性はボンデ性の良、不良に左右される。このボンデ性は鋼板の表面状態により大きく変わる。冷延鋼板ではコストダウンが最も重要な問題であるが現在は油がとれないので電清してから焼鈍することが多い。このような状態での表面状態を知ることが重要である。以前は冷延鋼板の表面は単純な鉄の酸化物または水酸化物と考えられており、化学組成を知るにしても EPMA を使うしか方法はなく何らの情報もえられなかった。鋼板表面の酸化層についての情報は 1 つは反射電子回折による方法で酸化物がマグネタイトであるかヘマタイトであるかという構造的な区別はできるがあまり薄い膜の場合はそれさえも不可能である。もう 1 つは酸化膜の安定性についての情報で自動還元時間等の測定が行なわれている。しかしこれらの方法では表面の組成変化はわからなかった。表面分析法の進歩によりこのような鋼板表面にはいろいろな元素が濃縮しており、これらが製造工程、例えば酸洗条件や焼鈍条件などによりど

う変わるかが明確になってきた。Fig. 6 は薄板

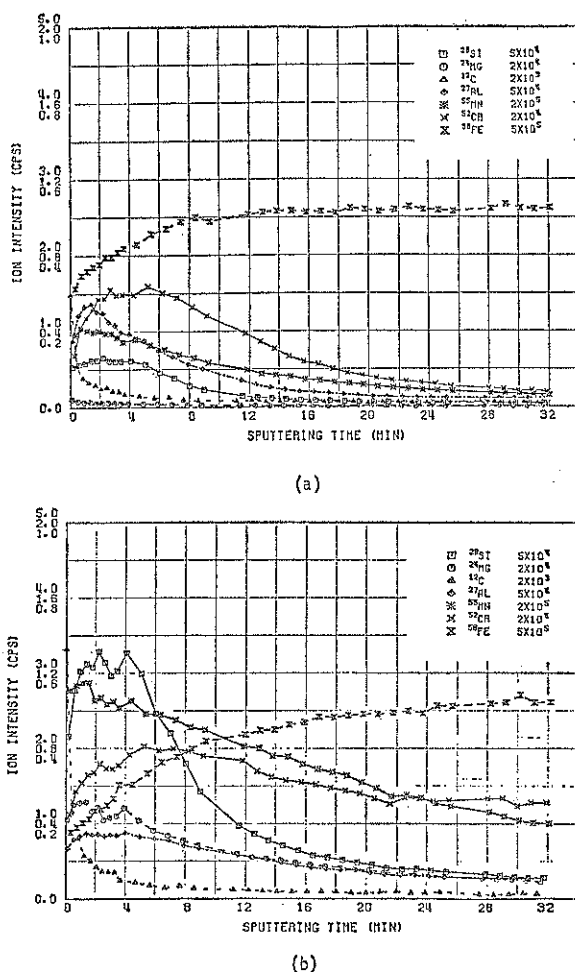


Fig. 6. Composition profiles of steel strip (IMA).⁽⁸⁾
(a) without electrolytic cleaning
(b) with electrolytic cleaning

表面を IMA で分析した 1 例を示すが表面にはいろいろな元素が濃縮していることがわかる⁽⁹⁾。(a)は無電清材、(b)は電清材であるが電清材では Si や Mn の濃縮が大きい(当然 C は電清材の方が少ない)ということがわかる。同じ薄板を ESCA で調べると表面濃縮元素がどのような状態で存在しているかがわかる。このような表面組成と製品特性との直接の関係を次に示す。Fig. 7 はその例で表面の Mn 濃度とボンデの結晶の大きさの関係を調べた結果を示す⁽⁹⁾。Mn が濃縮しているほどボンデの結晶が緻密になり塗装耐食性に好ましいことがわかる。Fig. 8 は同じく Mn 量と自動

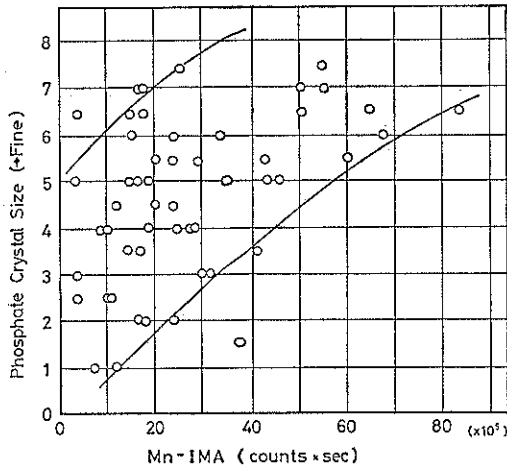


Fig. 7. Effect of surface enriched manganese on phosphatability.⁽⁹⁾

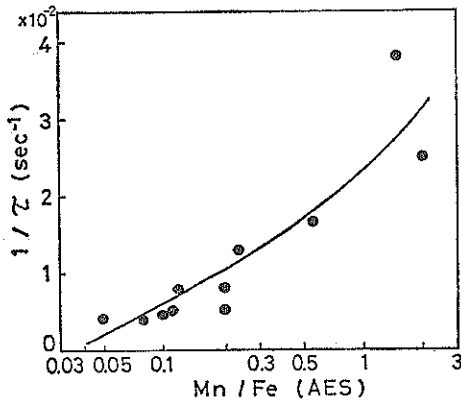


Fig. 8. Relation between surface manganese and autoreduction rate of ferric oxide on steel sheet.⁽⁹⁾

遷元時間の関係を示すが、Mn の表面偏析が多いと表面酸化膜それ自体は溶けやすくなる⁽⁹⁾。今後は一方ではこのような新しい知見を基に製造条件へのフィードバックやあるいは製品の品質管理手段として活用されていくものと思われる。他方ではリン酸塩皮膜といっても決して二次的に均一なものではなく、その核生成の機構がボンデの特性という面からは非常に重要であるがこの点についての知見は少ない。従って今後は表面分析といっても表面の更にマイクロ個所の情報を知ることが重要である。

一方、表面処理鋼板については本来表面層の組成、構造が重要であるが、今まではミクロンオー

ダーの比較的厚い層の情報为主体であった。しかしながらクロメート処理にみられるように表面の100 Å位の非常に薄い層の組成、構造が実は塗装密着性などに非常に重要な役割を果していることがある。TFS 接着缶は耐食性向上のためクロメート処理をしその上に塗装をし接着しているが、この接着部が経時変化で剝離することがある。

Fig. 9 はこの剝離した部分の両側を ESCA で調

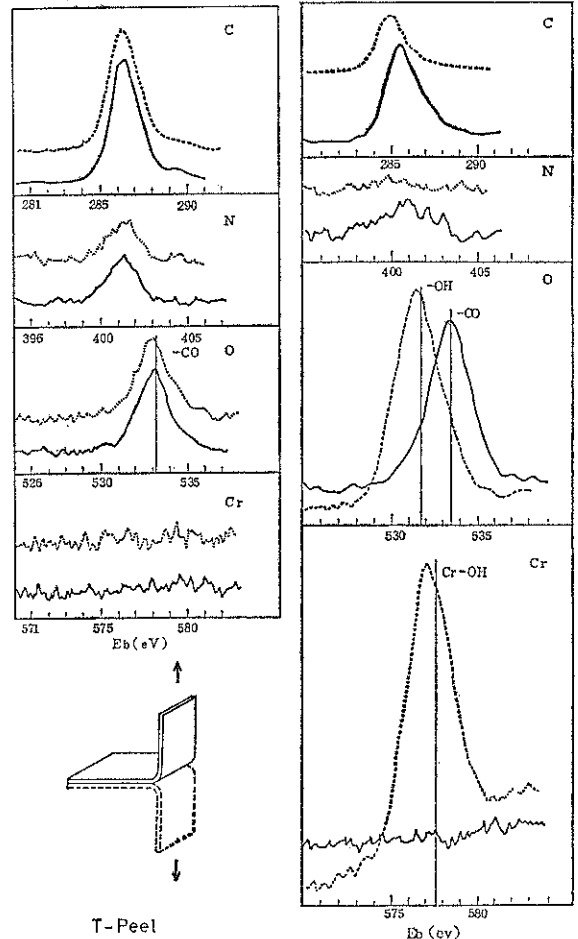


Fig. 9. ESCA spectra for fracture surface after detachment before (left side) and after (right side) exposing to corrosive media.⁽¹⁰⁾

べたものであるが⁽¹⁰⁾、液に浸漬しない場合は接着剤の部分で剝離するが、液に浸漬した場合は片側にはCrが検出され、反対側にはCrは全くみられないことからTFSと塗膜の界面で剝離していることがわかる。このような接着強度の低いTFSの表面分析を行うと表面の極く薄い(<100 Å)

層のS濃度が高いことがわかる。皮膜中のSは電解液中にある SO_4^{2-} が吸着されたものと考えられる。Fig. 10 は AES で測定した表面皮膜中のS濃度と経時後の接着強さの関係を示すが、皮膜

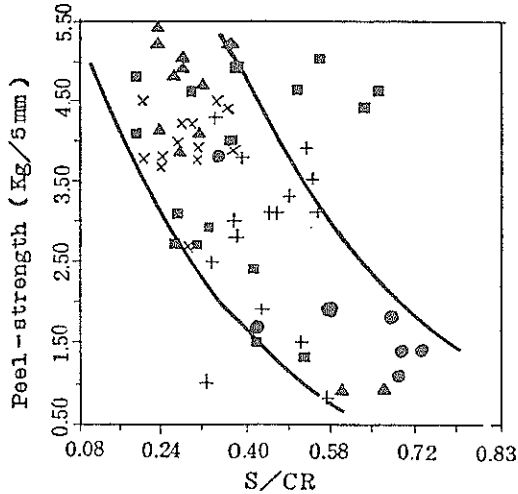
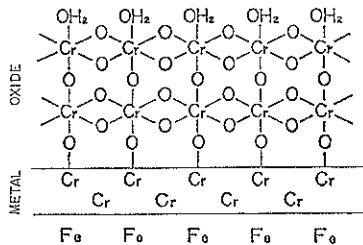
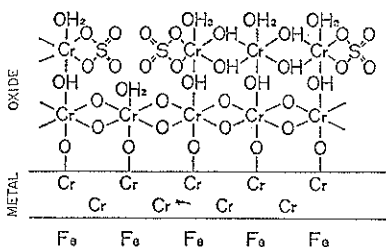


Fig. 10. Effect of sulfur in the oxide on adhesive strength when the edge of the bond was exposed to 0.4% citric acid at 70°C for 7 days.⁽⁴⁾



(a)



(b)

Fig. 11. Schematic drawing of structure of surface film in TFS.⁽⁴⁾

(a) high adhesive strength

(b) low adhesive strength

中のS濃度が増すと密着性が低下することがわかる⁽⁴⁾。Fig. 11(a) は TFS の表面の ESCA のスペクトルをとってはスパッタを行ない繰返し測定した結果から解析した表面皮膜の構造である⁽⁴⁾。このように表面分析により今までわからなかった表面の極く薄い層の構造が推定できるようになった。Fig. 11(b) は接着強度の低い場合の構造で、 SO_4^{2-} が構造中に含まれていることおよび OH の多いことが接着強度を低下していることが理解される。

上記の例に示されるように今まで経験的に作業条件がきめられてきたものが今後は実用性能との関係でどのような皮膜組成のものをつくったらよいかということが1つの指針になるものと思われる。

4. 低合金鋼の粒界脆化、割れ

鉄鋼材料の材質、品質に関する問題では介在物、析出物にかかわるものが多いが、一方では不純物元素の局部偏析に関する問題も多い。前者は顕微鏡でも観察できるしまた介在物に関する経験は非常に豊富である。不純物偏析による結晶粒界の脆化は直接には低合金鋼を焼戻し後 350~600°C の温度域を徐冷したりあるいはこの温度域で長時間使用すると靱性が非常に低下するという形で現われるが水素脆性や応力腐食割れあるいは溶接割れなど多くの問題と関係しており非常に重要な問題である。高温割れや熱間割れも結晶粒界の結合力低下に帰せられる問題が多いが、ミクロな機構は上記の現象とはかなり異っている。

P, Sb, Sn などの不純物元素が鋼を脆化させることは前世紀末から知られており、500°C 付近の温度域を急冷すると Ni-Cr 鋼の脆化が改善されることもかなりはやくからわかっていた。この現象が粒界破壊に関係するものであることがわかったのは1940年代に入ってからである。しかしながら組織的には何の変化もみられずそれ以上調べる手段がないので長いこと経験的理解にとどまっていた。その後この現象を理論的にはギブスの吸着理論を用いた粒界偏析の推定でその変化を理解しようとする考えが進められ、一方では不純物の表面偏析が表面エネルギーを低下させることを脆化

の直接原因と考え、ゼロクリープ法を用いた表面エネルギー、粒界エネルギーの測定が行われ、P含有量の増加に伴ない表面エネルギー、粒界エネルギーが低下することが示された。また FIM を用いたりあるいは粒界の腐食のされ方の違いを利用して粒界偏析を直接あるいは間接に測定しようとする試みもなされたがあまり成功せず、何とか直接定量的に粒界偏析を求めたという希望が強かった。AES の開発により粒界破面の化学組成を直接測定することが可能になり、不純物の粒界偏析についての数多くの事実が明らかになったことは実に画期的な進歩といえる。特に、熱履歴により合金毎に各不純物元素がどれだけ粒界に集るかが定量的に測定された。1例として Fig. 12 は

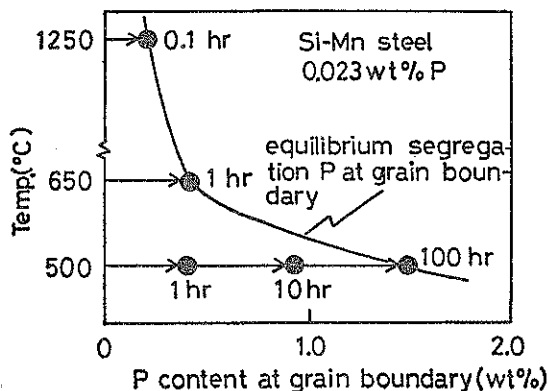


Fig. 12. Temperature dependence of grain boundary segregation of phosphorus for Si-Mn steel.⁽⁴⁾

Si-Mn 鋼についての結果を示す⁽⁴⁾。特に粒界脆化を生じない 600°C 以上の温度でも水素チャージして粒界を破壊して調べると P の偏析がはっきりと認められている。では本当に表面分析技術の進歩がこの種の鉄鋼材料の脆化防止に役立ったかということを考えてみると、確かに現象の理解が格段に進んだという点ではそれなりに役に立っている。即ち、問題に応じてどの不純物が直接関与しているか、粒界偏析として異常に大きい量なのかそうでないのかということを知ることができ適格に対策をとれるようになった。特に今まで経験的にしかわからなかった合金元素の働きがよくわかるようになった。Fig. 13 は石油脱硫装置などで長時間使用される際焼戻し脆性により靱性の

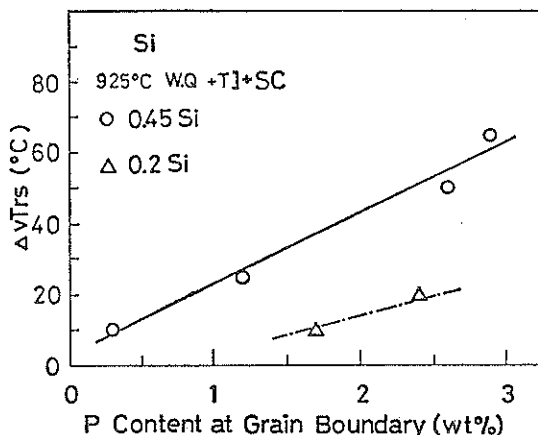


Fig. 13. Relation between phosphorus concentration at grain boundaries and the degree of embrittlement.⁽⁴⁾

低下が問題になる 2 ¼ Cr 1Mo 鋼について粒界不純物濃度と脆化の関係を調べた結果を示すが⁽⁴⁾、よく知られた Si の効果については Si は P の粒界偏析量を増加させることはなく、同じだけ P が粒界に偏析しても脆化の程度を大きくしていることがわかる (Fig. 13 には示していないが、Mn 含有量の増加は P の粒界偏析量を増すことで脆化を大きくする)。従って P 含有量さえ減少させれば脆化は確実に防止できる。

水素脆性の場合も粒界破壊になる場合は脆化が大きく問題であるが、Fig. 14 は 1 例として微量ボロンの効果を調べた結果を示す⁽⁴⁾。通常高強度の焼入れ焼戻し鋼には焼入れ性向上のため微量の B が添加されることが多いがこの B が水素脆性、例えばボルトの遅れ破壊などに悪影響を及ぼす懸念がある。水素脆化の大きなもの (限界応力の低いもの) は粒界破壊を示し、この材料の粒界性状を AES で調べてみると Fig. 15 に示すように P の粒界偏析量は異常に大きいことはなく、BN として存在する微細な析出物が粒界に P と共存することが有害であることがわかった。このような解析から粒界の B の状態と水素脆性の関係をまとめると Fig. 14 に示すように、B の粒界偏析は過剰にならない限り有害ではなく焼入れ性の向上と両立させることがわかる。以上の例にみられる如く現象の分類はできるようになった。しかしながら不純物の粒界偏析を防止する積極的な対策がえ

distribution and chemical state of boron		for Hydrogen Embrittlement	for Hardenability
	precipitate in the matrix as BN	not harmful	not effective
	segregation to the prior austenite grain boundaries, moderately (<0.1 wt %)	not harmful	effective
	segregation to the prior austenite grain boundaries, excessively (>0.1 wt %)	harmful	effective
	fine precipitate along the prior austenite grain boundaries as BN	harmful	not effective

Fig. 14. Effect of boron on hydrogen embrittlement and hardenability in low alloy quenched and tempered steels.⁽⁴³⁾

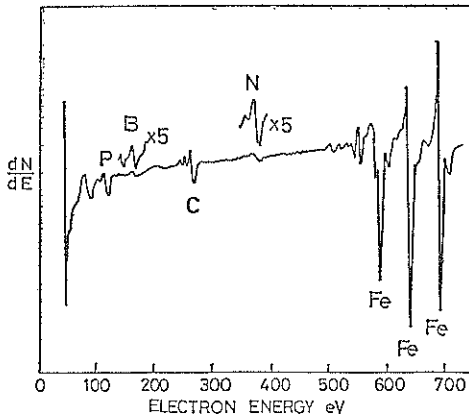


Fig. 15. Auger spectrum from the grain boundaries for the specimens with low σ_c .⁽⁴³⁾

られたわけではない。それには別の考えが必要であり、表面分析はそれを実証するに過ぎない。今後は粒界偏析がからんだより複雑な現象、例えば今述べた水素脆性や応力腐食割れあるいは粒界腐食、熱間割れなどに広く解析が進むものと思われる。

最後に、表面分析により新しい現象が見出された典型例として SR 割れ(応力除去焼なまし割れ)に対する S の役割をあげることができる⁽⁴⁴⁾。この割れは 600°C 程度の温度で溶接熱影響部の残留応力を除去させる際、応力が除去される前に熱影響部の結晶粒の粗大化した硬化組織部が粒界割れを起す現象である。冶金的因子としては合金元素の

割れ感受性指数が提案されているが、不純物元素の影響としては焼戻し脆性とと同じく P, Sb, Sn などが有害ではないかという予想が多く、S などについては着目されていなかった。割れは高温割れであるため酸化してしまうので破面をそのまま分析しても意味がない。SR 割れをシミュレートする 600°C で引張り試験し、試料内にクラックが生成し外部に貫通しない段階で止め、冷却し室温でこのクラックが表面に露出しないようにオージェ試験片を切出して高真空中で破断させ測定した AES スペクトルを Fig. 16 に示す。Fig. 16(a) は低温で粒界破壊した部分のスペクトルであるが P の粒界偏析がみられる。(b) は高温で粒界割れした部分のスペクトルであるが (a) とは異なり S の偏析がみられる。特に図の左上に示すように高温割れの発起点付近には著しい S の偏析がみられる。このような事実をもとに、S がクラックの表面に偏析することにより表面エネルギーが低下することにより割れが進展するということが理解された。事実 Fig. 17 に示すように Ca 添加などにより S を固定すると SR 割れは大巾に改善される⁽⁴⁵⁾。

今後は鉄鋼材料のより複雑な現象、例えば再結晶、粒成長あるいは相変態における界面の問題などに表面分析法が活用されていくと思われる。それには先にも述べた微細な部分の測定が可能な細束ビームの表面分析が不可欠である。同時に、今

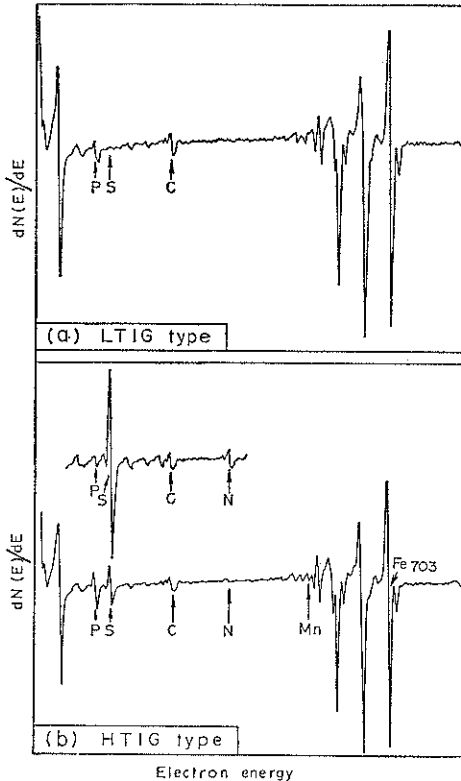


Fig. 16. AES spectrum from the fractured surfaces.⁽⁴⁾
 (a) Low temperature intergranular fracture.
 (b) High temperature intergranular fracture.

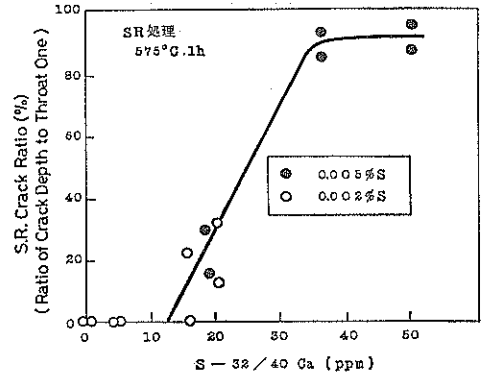


Fig. 17. Effect of Ca addition on SR cracking.⁽⁴⁾

までは主として脆化との関連で界面を調べることが対象とされてきたのでその場合は界面の測定が比較的容易であったが結晶粒界や変態界面のように脆化と関係ないものを測定するためにはそこを表面に出す技術が必要である。例えば水素脆性を利用することなどが考えられる。

5. おわりに

以上のように歴史的にみると今まで経験的に対処されてきた多くの現象が表面分析の進歩により直接表面や界面で起っていることが理解できる

Table 2. Future problems to be solved related to surface or interface properties in steel products.

表面・界面の立場から見た鉄鋼材料の将来の問題	
表面の問題	1. 新環境での耐食性材料 腐蝕回収用など
	2. 潤滑・摩耗の改善
界面の問題	1. マクロ接合力の強化 (新しい接合技術の開発)
	溶接 現在の鉄鋼材料の様々な問題の根源は溶接にあることが多い。→温度を上げない接合法 ($\ll 1000^\circ\text{C}$) ◎表面性状, 拡散の促進 (表面拡散・粒界拡散・応力の影響, 変態の利用), 化学反応 接合 鉄-鉄, 鉄-非鉄, 鉄-セラミック (複合材料) 接着 有機化合物と金属との結合状態 (機械的に強い, 耐食性に優れた界面)
2. ミクロ接合力の強化 (ミクロ組織の均質化技術の確立)	
均質促進化のプロセス	
1) 凝固までの改善	
2) 界面の有効利用による均質化	
応力・歪・化学変化 (表面反応) の利用による均一化	
測定技術	品質管理 モニタリング技術 表面現象のその場測定技術
評価技術	機構にもとづいた評価 確立的な見方……予測技術 (信頼性工学)

ようになり有効に対処できるようになったことは確かである。しかしながら抜本的な解決あるいは材料の開発に結びついている場合はあまり多くない。材料、表面について良く知った人が深い洞察力と優れた直観力をもって表面分析機器を活用することが今後の発展のため不可欠と思われる。

最後に表面、界面からみた鉄鋼材料の将来の問題を **Table 2.** に示す。測定技術としては電子工学などでは現に行われているように鉄鋼材料においても表面分析が品質管理に使えないかという点に興味がある。

文 献

- (1) 井上 泰: 鉄と鋼, **65** (1979) 1630
- (2) G. Okamoto: Corros. Sci., **13** (1973) 471
- (3) 前田重義: 金属表面技術, **31** (1980) 352, 402
- (4) V. Leroy: Mater. Sci. Eng., **42** (1980) 289
- (5) E. D. Hondros and M. P. Seah: Int. Metals Review, (1977) Dec. 262. などを参照されたい。
- (6) H. Okada, H. Ogawa, I. Itoh and H. Omata: Presented at U. S. A.-JAPAN SEMINAR(1975) 82
- (7) H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh and H. Okada: Corrosion, **34** (1978) 52
- (8) 井上 泰, 前田重義, 小林 尚: 鉄と鋼, **64**(1978) A159
- (9) 前田重義, 鈴木堅市, 林 知彦: 未発表, 文献(3) p. 359
- (10) S. Maeda, T. Asai, H. Omata and H. Okada: 10th world Congress on Metal Finishing, (1980) Kyoto.
- (11) 井上 泰, 山本広一: 未発表
- (12) 井上 泰, 山本広一: 鉄と鋼, **65** (1979) A 105.
- (13) T. Inoue, K. Yamamoto, M. Nagumo and K. Miyamoto: Proceedings JIMS-2, Trans JIM **21** (1980) 433
- (14) 藤井(渡辺)利光, 山本広一: 鉄と鋼, **62** (1976) S 373
- (15) 大野恭秀, 岡村義弘, 矢野清之助, 藤井利光, 山本広一: 鉄と鋼, 投稿中