特殊加工用マグネシウム合金の研究

(第2報) マグネシウムおよびマグネシウム合金加工材の性質に

およぼすジルコニウム添加の影響

寺 井 士 郎*

Study on special wrought magnesium-alloys (UDC 669.725:296)

(Part 2) The effect of zirconium addition on some properties of magnesium and its alloys

TERAI Shiro*

The effects of Zr addition on some properties of wrought magnesium and its alloys were studied, and the results obtained were as follows:

- (1) Zr refines the cast structure of magnesium, AZ 31, Mg-4% R. E., Mg-4% R. E.-2% Zn alloy and also Mg-6% Zn alloy. The refined structure is stable and do not grow during hot working. Thus, the addition of Zr improves the hot workability of magnesium and its alloys.
- (2) Zr raises the recrystallization temperature of magnesium about 100°C. The structure after recrystallization is also refined and the grain growth during high temperature heating is prevented remarkably by the Zr addition.
- (3) Zr decreases the directionality of Mg sheet as rolled, especially after annealing it does more markedly.
- (4) The strength of wrought Mg and its alloys is little affected by Zr addition.

(Received Dec. 19, 1956)

1. 緒 言

第1報においては、Mg-R. E. 合金押出材の再結晶および時効現象について検討した結果を報告しておいたが、本報においては、マグネシウムおよびその合金加工材の性質におよぼす Zr の影響について報告する。

2. 試 料

試料は **Table 1** に示す如く板材としては、99.97%純度のマグネシウム（以下単にマグネシウムと称する）および AZ31、棒材としては、Mg-4%R. E. 合金、Mg-4%R. E.-2%Zn合金、Mg-6%Zn合金、押出棒を選び、それぞれに Zr を最大1%まで添加したものを製造した。マグネシウムに対する Zr の添加方法は $ZrCl_4$ を主体に、あるいは ZrF_4 を主体にした塩類を添加し Zr を還元し、合金させる方法、ジルコニウムスポンジ、板、粉末等金属ジルコニウムを直接添加して合金させる方法、Mg-Zr の中間合金により添加させる方法等があるが¹⁾、予備実験の結果では中間合金法によるものが比較

的に安定した結果を示した。すなわち添加量と分析結果の差のバラツキが少い、そこで本報では Zr の添加には Mg-Zr 中間合金（酸溶性ジルコニウムとして16%含有のもの）を使用添加した。

試料の溶解は鉄製のつぼを使用し、フラックスとしては KCl , $CaCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$ 系の第1報²⁾に報告したものと同一のものを使用し、溶解温度は各試料とも 740°C、Zr の添加は 730°C で行い、よく攪拌の上、710°C で板用のものは $26 \times 170 \times 150$ mm のインゴットに、押出棒用のものは、 $70 \phi \times 200$ mm の金型に鑄造した。金型の予熱温度は約 200°C である。

各試料の製造工程を **Table 1** に示した。

3. 実験結果

3.1 熱間加工に伴う組織変化と Zr の関係

(a) 板 材

板料については、**Table 2** に示した如く熱間加工度 20, 40, 60 および 90% の各工程のものについて、板断面（ロール方向に直角）の組織を検出し加工に伴う組織の変化

* 住友金属工業株式会社伸銅所技術部研究課, Sumitomo Metal Ind. Co., Ltd.

Table 1 Chemical composition of test specimen

Forms	Comp. %	Al	Zn	R. E.	Zr	Cu	Fe	Si	Mn	Base alloys
	Mark									
Rolled sheet	A 1	0.004	0.01	none	none	0.001	0.002	0.006	0.002	commercial pure magnesium
	A 2	"	"	"	0.09	"	"	0.007	0.003	
	A 3	"	"	"	0.29	"	"	"	"	
	A 4	"	"	"	0.51	"	0.003	0.008	0.004	
	A 5	"	"	"	0.65	"	"	"	"	
	A 6	"	"	"	0.79	"	"	"	"	
	A 7	"	"	"	1.02	"	"	"	"	
Rolled sheet	B 1	3.15	0.99	none	none	0.001	0.003	0.008	0.004	AZ31 alloy
	B 2	3.20	0.98	"	0.09	"	0.002	"	"	
	B 3	3.15	1.00	"	0.29	"	0.003	"	"	
	B 4	3.27	0.96	"	0.51	"	0.002	"	"	
	B 5	3.20	1.01	"	0.65	"	0.003	"	"	
	B 6	3.27	1.02	"	0.83	"	"	"	"	
	B 7	3.23	1.01	"	0.99	"	"	"	"	
Extruded bar	C 1	0.004	0.01	4.21	none	0.001	0.03	0.01	0.043	Mg-4% R. E. alloy
	C 2	0.006	"	4.20	0.08	"	"	"	0.044	
	C 3	0.007	"	4.18	0.51	"	"	"	"	
	C 4	0.005	"	4.16	0.82	"	"	"	"	
Extruded bar	D 1	0.004	1.96	4.20	none	0.001	0.03	0.008	0.041	Mg-2% Zn-4% R. E. alloy
	D 2	"	1.92	4.16	0.05	"	"	0.009	"	
	D 3	"	1.96	4.20	0.58	"	"	0.010	0.042	
	D 4	"	1.97	4.16	0.86	"	"	0.010	0.041	
Extruded bar	E 1	0.004	5.76	none	none	0.001	0.003	0.008	0.041	Mg-6% Zn alloy
	E 2	"	5.86	"	0.05	"	"	"	"	
	E 3	"	5.72	"	0.51	"	"	"	0.042	
	E 4	"	5.80	"	0.83	"	"	"	0.041	

Table 2 Rolling and extruding conditions of samples**A. Magnesium and AZ31 base alloy sheet**

26×170×150mm → Scalping of ingot surface (one side 2 mm) → 24 × 150 × 150mm
 → Heating 420°C×2hr→Hot rolling (400°C)→20% Rolled→T. P.*→40%rolled (reheating at 400°)
 → T. P. → 60% rolled (reheating at 400°C)→ T. P. → 890% rolled (reheating at 400°) → 2.4mm (thickness)→Cold rolling sample

T. P. -Test Piece for grain size was prepared

B. Mg-R. E. base, Mg-R. E. -Zn base, Mg-Zn-base alloys extruded bars.

Alloys	Temperature °C		Dimension mm			Speed m/min
	Billet	Container	Billet	Dies	Reduction	
Mg-R. E. base	350	350	68φ×150	15φ	÷95	1.5
Mg-R. E. -Zn base	370	"	"	"	"	1.5
Mg-Zn base	340~370	340~380	"	"	"	1.0~1.5

について検討を加えた。その結果を **Fig. 1** および **Fig. 2** に示した。**Fig. 1**はマグネシウムにZrを加えた場合の組織の変化を示すもので、加工度0%の場合、すなわち鑄造のままの組織においてはZrの含有量0.5%の点で微細化の効果は著しい。この傾向は加工度が增加するに従って減少するが60%の加工までは、鑄造組織の微細化傾向が残っている。更に加工度が增加すればZrの含有量による結晶粒度の変化に差はなくなつて来る。Zrを含まないマグネシウムを予備加工によつて、Zr0.5%を含有するマグネシウムと同一の結晶粒度にするためには約40%の加工を必要とする。AZ31合金においては**Fig. 2**に

示した如くマグネシウムに比較し結晶粒度は可成り微細であるが、この系の合金においても、Zrの含有は結晶粒度の微細化に有効である。併し加工度の増加に伴う結晶粒度の微細化傾向はマグネシウムよりも大きいので、前述のマグネシウムの場合よりも低加工度でZrを含まない試料とZrを含む試料の結晶粒度の差は少くなる。

なおマグネシウムの場合熱間圧延工程で最初の20~40%の加工で板の耳の部分に割れを生ずる傾向が多いが、Zrを添加したものはその傾向が少く、Zrの存在は熱間加工性を改善する。

(b) 押出棒材

Fig. 1 Effect of the Zr contents on grain size of hot rolled magnesium sheet. (Hot working temperature 400°C)

Fig. 2 Effect of Zr contents on grain size of hot-rolled AZ31 sheet. (Hot working temperature 400°C)

Fig. 3 Effect of Zr contents on the structure of Mg-6%Zn alloy extruded bar.

押出材の場合には一般に板材の場合よりも加工は比較的容易に行なわれる。したがって結晶粒度の変化についても板材ほど注意する必要はないと考えられるので押出棒の先端、付近の結晶粒度の均一性を主体として検討を行った。

Fig. 3 にその結果の一例として Mg-6%Zn 系合金に Zr を添加した場合の結晶を示したが、Zr の添加によつて組織の微細化および均一化の程度は改善される。

3.2 熱間加工後の加熱による組織変化におよぼす Zr の効果

熱間加工後の加熱により組織変化が起る。これに対し Zr 添加が如何なる役割を示すかについて検討を行なつた。

(a) 板材

試料は90%の熱間加工を行なつた2.4mm厚さの Zr を含み或は含まぬマグネシウムおよび AZ31 の板材である。これら板を 50°~500°C 間の温度において 50°C 毎に1時間の加熱を行つた場合の組織の変化を検討

した。試料は圧延方向に直角面を研磨した。その結果を Fig. 4 および Fig. 5 に示した。

Fig. 4 はマグネシウムに関する結果で Zr を含まない試料は 350°C 以上で急激な結晶生長を始める。Zr の含有量の増加と共に結晶粒の粗大化は徐々に抑えられ 0.5% Zr を含有するものは、400°C に加熱しても Zr を含まぬマグネシウムのその 300°C に匹敵し加熱による結晶粒度変化に対し Zr の添加は有効である。AZ31 合金の結果を Fig. 5 に示したがこの場合には、マグネシウムの場合よりも結晶成長を抑制するに必要な Zr 量は少量でよく、0.3% Zr の添加で充分粗大化の防止が行なわれている。

(b) 押出材

試料は加工度約 97% のもので、加熱の条件は板の場合と全く同様である。結晶粒度の測定は、押出方向に平行な面を研磨し

て行なつた。その結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示した。Fig. 6 は、R. E. を含有したマグネシウム合金に Zr 添加した場合の結果で、すでに第 1 報で報告したごとく、R. E. の存在はマグネシウムの組織の加熱による粗大化を抑制するが、Zr の添加は粗大化防止に更に効果的で、

Fig. 4 Effect of Zr addition on the grain growth of magnesium sheet during heating after hot rolling

Fig. 5 Effect of Zr addition on grain growth of AZ31 sheet during heating after hot rolling.

Fig. 6 Effect of Zr addition on grain growth of Mg-R. E. alloy during heating after hot rolling

0.8% Zr を含んだ合金においては、500°C (1 hr) の加熱においても殊んど結晶成長は認められない。なお R. E. に Zn 2% を含有した合金は Mg-R. E. 合金よりは結晶粒粗大化の傾向が多いが Zr の添加によつて充分抑制されている。

Fig. 7 Effect of Zr contents on grain growth of Mg-6%Zn alloy during heating after hot rolling

Fig. 7は、Zn6%を含有するマグネシウム合金で（これにZrが加わった合金は所謂ZK60に相当するものである）、この系合金は結晶成長が著しい。Zrの添加はこの系の合金においても加熱による結晶成長の防止に効果的である。この事はZK60合金のZr添加の一原因と考

加工を行つた2.4mm厚さの板である。試験片はいずれも圧延方向に直角に採取したものである。Fig. 8にその結果を示したが、Zr添加の影響は機械的性質に余り影響を与えていない。伸においては1%程度含有した試料においてはむしろ低下の傾向を示している。

えられるMg-Zn系の固相線³⁾の上昇と共に、熱処理における結晶粒度の安定性から考え他の一原因と考えられる。

以上の如くZrの添加は鑄造組織を微細化するのみでなく加工材に於いても十分結晶粒度の微細化に効果があることを確めた。

3.3 熱間加工後の機械的性能に及ぼすZrの影響

(a) 板材

試料は、90%熱間

Fig. 8 Effect of Zr contents on tensile properties of magnesium and AZ31 hot rolled sheets.

Table 3 Tensile properties of extruded bars

			F	C	L				F	C	L				F	C	L
Mg-R, E, base alloy	C 1	σ_B $\sigma_{0.2}$ δ	22.6 17.5 5.0	22.1 17.2 5.0	21.6 17.0 5.0	Mg-R, E, -Zn base alloy	D 1	σ_B $\sigma_{0.2}$ δ	24.7 16.8 5.0	23.6 16.7 5.0	23.6 16.7 5.0	Mg-Zn base alloy	E 1	σ_B $\sigma_{0.2}$ δ	37.1 24.2 9.0	31.9 24.3 9.0	32.1 24.5 10.0
	C 2	σ_B $\sigma_{0.2}$ δ	23.6 17.8 4.0	22.2 17.6 4.0	21.6 17.4 4.0		D 2	σ_B $\sigma_{0.2}$ δ	24.5 17.9 9.0	23.9 16.7 7.0	24.2 17.6 9.0		E 2	σ_B $\sigma_{0.2}$ δ	34.3 26.8 9.0	34.7 26.7 9.0	35.0 26.8 9.0
	C 3	σ_B $\sigma_{0.2}$ δ	23.6 17.8 7.0	23.9 17.9 7.0	23.3 18.1 7.0		D 3	σ_B $\sigma_{0.2}$ δ	24.7 18.0 9.0	23.8 18.2 9.0	24.2 18.4 9.0		E 3	σ_B $\sigma_{0.2}$ δ	35.6 27.1 10.0	35.7 27.2 10.0	35.7 27.5 10.0
	C 4	σ_B $\sigma_{0.2}$ δ	24.2 17.9 7.0	24.0 17.8 7.0	24.7 18.0 7.0		D 4	σ_B $\sigma_{0.2}$ δ	24.3 20.9 5.0	24.0 20.7 5.0	25.5 21.1 5.0		E 4	σ_B $\sigma_{0.2}$ δ	35.6 27.5 5.0	35.7 27.2 5.0	35.7 27.5 5.0

 σ_B : Tensile strength kg/mm² $\sigma_{0.2}$: Tensile yield strength " δ : Elongation % in 50mm

F : Test specimens from front end of bar.

C : " " " center of Bar.

L : " " " back end of bar.

Table 4 Effect of Zr content on the limit of cold rolling for magnesium and AZ31

		Reduction %*	5	10	15	20	25	30	40
Temp. †	Material								
250° C	Magnesium without Zr " with 0.65%Zr		○ ○	○ ○	○ ○	△ ○	△△ △	△△△ △△△	× ×
300° C	Magnesium without Zr " with 0.65%Zr		○ ○	○ ○	○ ○	△ ○	△△ ○	△△△ △	× △△
350° C	Magnesium without Zr " with 0.65%Zr		○ ○	○ ○	○ ○	△ ○	△△△ ○	× △	× △△
400° C	Magnesium without Zr " with 0.65%Zr		○ ○	○ ○	△ ○	△△ ○	× ○	× △	× △△△
250° C	AZ31 without Zr " with 0.65% Zr		○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	△ ○	△△△ △	× △△△
300° C	AZ31 without Zr " with 0.65% Zr		○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	△ ○	△△△ △	× △△△
350° C	AZ31 without Zr " with 0.65% Zr		○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	△ ○	△△△ △	× △△
400° C	AZ31 without Zr " with 6.65% Zr		○ ○	○ ○	△ ○	△△ ○	× ○	× △	× △△

* Reduction calculated by the formula $T-t/T \times 100\%$

T : Thickness before rolling, t : Thickness after rolling

† Temp. Annealing temperature before cold rolling.

○ : No crack appeared

△ : Hair crack appeared on the edge of sheet

△△ : Large crack appeared ; △△△ : Large crack appeared (larger than △△)

× : None workability.

(b) 押出材

押出材の場合も板材の場合と全く同様な結果を示している。**Table3** にその結果の一例を示した。押出材の場合には Zr を添加した試料は棒の先端、中央部、後端における性能の差が Zr を添加しない試料より少ない点が

Zr 添加により改善された点である。

以上の如く、Zr の添加はマグネシウムおよびその合金加工材の場合、強度の面から検討した場合効果は殆んどないことがわかる。

Fig. 9 Effect of Zr contents on the work hardening of magnesium and AZ31 sheets

Fig. 10 Effects of Zr content on the vickers hardness of cold rolled magnesium and AZ31 sheet after annealing

3.4 冷間加工性におよぼす Zr の影響

冷間加工性におよぼす Zr の影響については板材のみについて報告する。

(a) 冷間加工限界と Zr 含有量

冷間加工を加えるにしたがつて加工硬化現象のため板の端部に割れが入り更に加工を増加すると割れが板を貫通し加工は不能となる。この加工不能となる場合の加工度を加工限界として、Zr を含み或は含まぬマグネシウムおよび AZ31 の冷間加工限界を比較して見た。冷間圧延前の軟化温度を 250°C ~ 400°C に変えた板厚 2.0 mm のものを試料として選び 1 回毎の圧延率は 2 ~ 3 % である。その結果を Table 4 に示した。こ

れにより明らかなごとく Zr の添加は冷間加工限界を上昇せしめているが、250°C ~ 300°C の温度で軟化後加工した試料においては Zr 添加の効果は、300°C 以上の温度で軟化後加工した試料に比較し Zr の効果は少い。

(b) 冷間加工による加工硬化と Zr 添加の関係

次に冷間加工硬化度と Zr 含有量の関係について述べる。Fig. 9 に示したごとく加工硬化の傾向は、Zr を含有していない試料と含有している試料と大差はない。一般にマグネシウムの如く稠密六方系の結晶構造を有する金属は冷間加工硬化性が大きい、Zr の添加は影響を与えない。

3.5 再結晶におよぼす Zr の影響

熱間加工後の加熱による再結晶についてはすでに 2 項に報告したので本項においては冷間加工後の再結晶について報告する。この場合も前項同様板材について述べる。

(a) 再結晶温度

冷間加工度を 5%, 10%, 20% に変化させたマグネシウムおよび AZ31 の 1.5mm の板を 50°C ~ 500°C 間の温度で 50°C 毎に 1 時間の加熱を行い硬度の変化によつて再結晶温度を検討した。Fig. 10 にマグネシウムおよび AZ31 の再結晶におよぼす Zr の影響を示した。これらの図によつて Zr の添加は再結晶温度を上昇させ、諸住氏⁴⁾、或は田中⁵⁾、五月女氏の行った結果と大略一致している。AZ31 合金においても同様な効果を示す。Zr の含有量は 0.3% 程度で再結晶温度は約 100°C 上昇しそれ以上添加しても再結晶温度

Table 5 Effect of Zr content on the directionality of magnesium and AZ31 sheets.

	As rolled						After annealing					
	Parallel to the rolling direction			Perpendicular to the rolling direction			Parallel to the rolling direction			Perpendicular to the rolling direction		
	σ_B kg/mm ²	$\sigma_{0.2}$ kg/mm ²	δ %	σ_B kg/mm ²	$\sigma_{0.2}$ kg/mm ²	δ %	σ_B kg/mm ²	$\sigma_{0.2}$ kg/mm ²	δ %	σ_B kg/mm ²	$\sigma_{0.2}$ kg/mm ²	δ %
Magnesium without Zr	23.5	13.8	7	21.5	11.8	5	20.4	11.7	15	20.4	11.3	16
Magnesium with 0.65%Zr	24.5	16.8	8	23.2	14.6	7	21.6	16.7	17	21.8	16.7	15
AZ31 without Zr	32.3	26.7	4	35.2	28.0	9	26.0	15.5	21	27.4	18.3	19
AZ31 with 0.65%Zr	33.4	27.8	5	34.6	28.7	8	26.0	15.8	22	25.8	16.8	23

Fig. 11 Effect of Zr contents on the grain growth magnesium and AZ31 during heating after cold rolling

は更に上昇するような事はなかった。

(b) 再結晶の前後における板の方向性に及ぼす Zr の影響

再結晶前後における板の方向性検討の一手段として、圧延方向に直角および平行な二方向より試験片を採取し、引張強さ、耐力、伸の変化に対する Zr 添加の影響を

調査した。その結果を **Table 5** に示した。一般にマグネシウムは冷間加工後の抗張力、伸は圧延方向に直角な方向が平行な方向より優れている。今回の結果は、20% 冷間圧延した厚さ 1.5 mm の板について行ったものであるが、上述の傾向は明らかに表われている。(板各 5 枚の平均値を **Table** に示してある) Zr の添加は加工後の強度の方向性を減少させるが伸の方向性は増大の傾向を示す。再結晶後は加工後に比較し方向性は減少するが、マグネシウムにおいては若干加工による方向性が残留しており圧延方向に直角な方向の強度が強いが Zr を添加した試料においては再結晶後の方向性はマグネシウムに比較して少く特に強度の点でその傾向が強い。併し前述の如く再結晶温度が Zr を添加した試料は高いため同一温度で軟化した場合には大差のない結果を示す。

(c) 軟化に伴う結晶粒度の変化

Fig. 3-5(a) に述べたのと全く同様な方法で加熱を行いその場合の結晶粒度の変化について検討を加えた。その結果を **Fig. 11** に示した。この場合、Zr の添加は熱間加工後の加熱における場合と同様に Zr の添加は結晶粒度の生長を抑制している。マグネシウムの場合、300°C の加熱で急激な結晶粒の粗大化が認められるが、Zr 0.65% を含有した場合には粗大化は認められぬ。AZ31 合金においても全く同様な傾向を示している。以上の如く Zr の添加は、加工後の組織をも充分微細化する能力がある事がわかる。

4. 考 察

マグネシウムの Zr の添加は結晶粒度の微細化効果となつて表われる。したがって加工性の改善を考える場合に於ては、加工工程で微細化された組織が安定である事を第一条件としなければならない。この意味で熱間加工工程における微細化組織の安定性を検討してみたが、Zr の添加は鑄造組織を微細化すると共に加工工程中も微細化組織が安定しており熱間加工性は Zr 含まぬ試料

より良好であつた。冷間加工性については、すでに加工が繰返えされ Zr を含まぬマグネシウムにおいても可成り結晶粒度は微細であるので、熱間加工における場合のごとき差は認められなかつた。併しこの場合も加工前の軟化温度の影響で高温で長時間軟化した試料においては Zr を含む試料は Zr を含まぬ試料に比較して加工性は良好である。この事は冷間加工後の再結晶温度による結晶成長を Zr が抑制しているからに外ならないと考えられる。

次に AZ31 系合金に対する Zr の効果であるが、Al はマグネシウムへの Zr の合金能力を抑制し、Zn は合金能力を促進すると報告されているが⁶⁾、Al, Zn 共存した場合においてはマグネシウムの場合と同様に合金され特に Zr の添加が抑制されるような事はなかつた。

Zr の添加がマグネシウムの再結晶温度を上昇させる点については、マグネシウムへ Zr が強制的に固溶し、アルミニウムにおける Mn の如き作用であるか否かはわからないが、現象的にはかなり再結晶温度上昇効果を示している。普通強制的に固溶する元素は再結晶温度の上昇に効果があつても、再結晶後の結晶粒度は粗大化する傾向が強いのでこの点に関しては尚基礎的な研究を行わねばならないと考える。

次に Zr の添加が機械的性能に及ぼす影響であるが、加工材の場合の添加は鑄造材における場合程効果はない。この事は Zr の添加が結晶粒度の微細化をもたらす効果が鑄造組織における場合の方が加工後の組織に於ける影響より優れている事によると考えられる。

5. 結 言

本報に於ては、マグネシウムおよびマグネシウム合金の性能に対する Zr 添加の影響について検討したその結果、

(1) マグネシウム、AZ31, Mg-4%R. E. 合金、Mg-4%R. E. -2%Zn 合金、Mg-6%Zn 合金のいずれにおいても Zr は鑄造組織を微細化する。Zr によつて微細化された組織は熱間加工工程によつても粗大化することなく安定度は大きい。その結果 Zr のマグネシウムへの添加は熱間加工性の改善に効果がある。

(2) Zr の添加により、マグネシウムおよび AZ31 合金板材の再結晶温度を約 100°C 上昇せしめる。再結晶後の組織も Zr を含有した試料は微細化され且つ高温における加熱による生長を抑制する作用が著しい。

(3) Zr の添加は板材の方向性を少くする。軟化した場合にその影響は特に著しい。

(4) 加工材自体の強度は Zr の添加により殆んど上昇しない。

参 考 文 献

- 1) W. P. Saunders and F. P. Strieter
A. F. S. Transactions **60** (1952)
- 2) 寺井 本誌 No. **20** (1956), 99
- 3) Doan, J. P. and Ansel, G
Metals Technology T. P. No. **2107** (1946)
諸住 名古屋工業技術試験所報告 **5-6**(1956), 262
- 4) " " " **4-12**(1955) 6
- 5) 田中、五月女 本会1956年秋期大会に発表
- 6) Mag. Electron Ltd. Brit. Pat. **511,137**(1939)