Fig.8 Applied stress, σ , vs strain rate, $\dot{\epsilon}$, in temperature cycling between 700 and 850°C

試験材の高温における降伏強度を負荷応力が越えた結果であると考えられる。

IV. 結 言

同一成分の低炭素球状黒鉛鑄鉄を熱処理によってフェライト基地およびパーライト基地に変化させた試料について 700~850°C の温度サイクル中の引張試験およびクリープ試験を行なって、つぎの結果を得た。

(1) フェライトおよびパーライト基地組織におけるひずみ速度感受性指数 m は約 0.8 の値を示し、超塑性を生ずる。

(2) パーライト基地組織の場合、加熱時にはかなり高ひずみ速度側で超塑性が生じている。これは層状パーライトの粒状化によるセメンタイトの微細化と、オーステナイト化による相変態が同時に生ずる結果である。

(3) フェライト基地組織の変態塑性は、フェライト組織のオーステナイト化によって進行し、このオーステナイト化は黒鉛からの炭素の拡散に大きく影響される。

(4) 両基地組織とも加熱時の伸びが冷却時より大きい。終りに、本実験で使用した試料を作製していただいた自動車鑄物株式会社に厚くお礼申し上げる次第である。

Cu-Ag 合金の高温内部摩擦

辛 島 誠 一* 齋 藤 勝 男**

Seiichi Karashima and Katuo Saito : High Temperature Internal Friction in Cu-Ag Alloys. Internal friction measurements by an inverted torsional pendulum apparatus with the frequency of about 1 Hz were carried out in the temperature range of 300 to 850°C for Cu-0.71% Ag, -1.77% Ag, and -3.55% Ag alloys.

In 0.71% Ag alloy a grain boundary peak was observed at about 550°C; the activation energy was estimated at 37±5 kcal/mol. In 1.77% Ag alloy a peak appeared at 660°C, but it showed no grain size dependence. In 3.55% Ag alloy, besides a grain boundary peak at about 550°C, another peak was observed at 710°C on heating and at 660°C on cooling. The latter peak, the height of which depended on the frequency and the cooling rate, was supposed to be a precipitation peak other than the relaxation-type peak. The height of the peak at 550°C decreased with increasing cooling rate, presumably due to the suppression of grain boundary migration by supersaturated solute atoms near the grain boundary.

(Received November 4, 1972)

I. 緒 言

金属、合金において種々の内部摩擦ピークが観察されているが、その発生機構については必ずしも明らかでないのが現状である。相変態時にみられるピークも、機構の解明

が余りなされておらないものの一つである。すなわち、金属、および合金の内部摩擦が変態点前後で急激に変化することは、よく知られた事実である。たとえば、Fe⁽¹⁾、Zr⁽²⁾、⁽³⁾の同素変態、鋼⁽⁴⁾、Al-Cu 系合金⁽⁵⁾⁽⁶⁾、Cu-Sn 系合金⁽⁵⁾、

(1) R. I. Carber and Zh. F. Kharitonova : Fiz. Met. Metalloved., **26**(1968), 888.

(2) R. I. Carber and Zh. F. Kharitonova : *ibid.*, **28**(1969), 518.

(3) W. J. Bratina and W. C. Winegard : J. Metals, **8**(1956), 186.

(4) 市山 正, 高階喜久男 : 金属学会誌, **24**(1960), 101.

(5) R. C. Cabarat, P. Gence and R. Le Roux : J. Inst. Metals, **80**(1951/52), 151.

* 東北大学工学部金属材料工学科(Department of Material Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院。現在：群馬大学工学部機械工学科(Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address : Department of Mechanical Science, Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu)

Al-Zn 系合金⁽⁷⁾, Cu-Be 系合金⁽⁸⁾の共析変態, Zn-Al 共晶合金⁽⁹⁾, Ag₃Al の包析変態⁽¹⁰⁾などにみられるピークがそれである。しかし, このように内部摩擦が急激に変化する原因については解明されておらず, とくに固溶限通過に際しての内部摩擦の変化についてはほとんど実験されていないといっても過言ではない。そこで本報告では, Cu-Ag 系合金を用いて固溶限通過の際の内部摩擦, 剛性率の変化を調べ, 光学顕微鏡観察結果と対応づけることを試みた。また, Cu-Ag 系合金は粒界析出をする合金系として知られているので⁽¹¹⁾, Ag に富む第 2 相の存在が, 粒界内部摩擦にどのように影響するかについても注目した。Fig. 1 に, Cu-Ag 合金の Cu 側の状態図を示す⁽¹²⁾。固溶限は各測定者によって異なるため, その上限と下限をとって示してある。

Fig. 1 The solid solubility curve of Cu-Ag alloy (Cu rich side)

II. 試料および実験方法

内部摩擦測定装置としては, 逆吊り式ねじり振動装置を用いた。実験は主に振動数約 1 Hz で行なったが, この装置は, 0.5~2 Hz の範囲で振動数を変化させることができるものである。試料寸法は 0.8φ×150 mm であり, 測定は 10⁻³ mm Hg 程度の真空中で行なったが, 試料表面に生じる最大せん断ひずみは ~10⁻⁵ 程度とした。

試料は電解銅と 99.999% Ag とを真空溶解後, 50φ に铸造し, スエージ加工, 焼入れを繰り返して, 0.8φ にまで伸線した。Ag の濃度は 0.71, 1.77, 3.55 wt% と変化した。Table 1 に試料の分析値を示す。粒径を変化させるため, 0.8φ での最終熱処理, および 1.2φ から 0.8φ の間で行なう中間焼鈍の条件を変化させた。内部摩擦測定後試料を樹脂に埋込み, エメリー紙研摩, パフ研摩(酸化クロム, 0.3 μ, 0.06 μ アルミナ使用)後, FeCl₃ 5 g, HCl 25 cc, H₂O 150 cc の腐食液で腐食して, 試料の長さ方向に沿って約

Table 1 Chemical analysis of specimens(ppm)

Ag(wt%)	O ₂	H ₂	He	Pb	Sn	Bi	Ni	Co	Sb	As
0.71	0.6	0.01	0	1	0	—	—	0	2	1
1.77										
3.55	2.3	0.03	0	8	0	0	0	1	3	2

200 個の結晶粒径を光学顕微鏡で測定して, その平均をとって粒径(G.S.)とした。

内部摩擦(Q^{-1})は, 一般に次式で表現される⁽¹³⁾。すなわち

$$Q^{-1} = \delta / \pi = 1 / n \pi \cdot \ln(A_0 / A_n) \quad (1)$$

ここで, δ : 対数減衰率, A_0 : 減衰曲線の最初の振幅, A_n : n 番目の振幅である。

また, 剛性率(G)は近似的に次式で表わされる。

$$G = K f^2 \quad (K: \text{定数}) \quad (2)$$

そこで試料の自由減衰曲線を, 10~20°C 間隔で 300°C から 850°C までの各温度で記録して, これから Q^{-1} , G の値を求めた。なお, 実験は主として 3.55% Ag 合金について行なった。

III. 実験結果および考察

1. 0.71% Ag 合金の内部摩擦

0.71% Ag 合金の内部摩擦の粒径依存性を Fig. 2 に示す。図には, 3°C/min の速度で試料を冷却しながら測定を行なって得られた結果を示している。なお, 振動数は約 1 Hz であった。これによると, 500~600°C の間にあるピークの高さは, 粒径が大きくなると低下すると共に, その位置が低温側へずれることがわかる。

Cu-Ag 合金の内部摩擦測定が Weinig and Machlin⁽¹⁴⁾,

Fig. 2 Grain size dependence of internal friction for Cu-0.71% Ag alloy. Measurements were done on cooling

(6) M.A. Quader: J. Appl. Phys., **33**(1962), 1922.

(7) A.S. Nowick: *ibid.*, **22**(1951), 925.

(8) G.K. Mal'tseva and V.S. Postnikov: *Relaxation in Metals and Alloys*, Ed. by B. N. Finkelstein, Consultant Bureau, New York, (1963), 79.

(9) K. Nuttall: J. Inst. Metals, **99**(1971), 266.

(10) V. A. Evsyukov, V. S. Postnikov and J. M. Sharshakov: *Fiz. Met. Metalloved.*, **32**(1971), 431.

(11) H. Borchers, W. Scharfenberger and R. Zur Steege: *Metall*, **22**(1968), 405.

(12) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill Book Company, (1958), 431.

(13) たとえば A.S. Nowick: *Progress in Metal Physics*, Ed. By B. Chalmers, Pergamon Press, London, (1953), 12.

(14) S. Weinig and E.S. Machlin: *J. Metals*, **9**(1957), 32.

市山⁽¹⁵⁾、によって行なわれており、彼らの結果から類推すると、本実験での 500~600°C のピークは溶質ピークであると考えられる。振動数を変える実験を行なって、ピーク温度の変位からこのピークに關与する緩和現象に対する活性化エネルギーを求めて、 37 ± 5 kcal/mol の値を得た (Fig. 3)。この値は純 Cu の自己拡散の活性化エネルギー 48.3 kcal/mol⁽¹⁶⁾ より小さく、むしろ相互拡散の活性化エネルギー 35.6 kcal/mol⁽¹⁷⁾ に近い。

Fig. 3 Plot of frequency to the reciprocal of peak temperature for Cu-0.71% Ag alloy

2. 3.55% Ag 合金の内部摩擦

(1) 粒径依存性

3.55% Ag 合金の内部摩擦の粒径依存性を Fig. 4 に示す。G.S.=0.20 mm の試料は 500~600°C ピークのほか、加熱時 710°C (以下 H 710°C ピークという)、冷却時 660°C (以下 C 660°C ピークという) にピークをもっていることがわかる。

Fig. 4 Grain size dependence of internal friction for Cu-3.55% Ag alloy. *h* and *c* denote heating and cooling, respectively

500~600°C のピーク高さは粒径が大きくなると低下し、ピーク温度は低温側へ移行した。H 710°C, C 660°C ピークは、粒径が大きくなるとその高さが高くなり、ピーク温度は高温側へ移った。Fig. 4 には示していないが、粒径が大きくなって、一つの結晶粒が試料断面を横断するような、いわゆる bamboo structure になると、500~600°C ピークは消滅した。この場合 H 710°C, C 660°C ピーク付近では、内部摩擦の急激な変化がみられたが、明りょうなピークをとるかどうかはわからなかった。

振動数の 2 乗を室温の f^2/RT で除した値の粒径依存性を Fig. 5 に示す。加熱時 700°C 付近からの急激な降下、および冷却時の 700°C 付近からの急激な上昇は、それぞれ内部摩擦の急激な変化と対応している。このように剛性率測定にも内部摩擦と同様に加熱、冷却時の差がみられたため、以下主として 3.55% Ag 合金について、このことを調べることにした。

Fig. 5 Temperature dependence of f^2/f^2RT

(2) 加熱、冷却時測定の相違

加熱、冷却時において内部摩擦曲線が異なるのは、加熱、冷却速度が有限の値であるため、それぞれの温度での平衡状態が得られていないことに基因するのではないかと推察される。そこでそのことを確かめるため、加熱、冷却速度を 3°C/min から 0.56°C/min に変化させて実験を行なった。その結果を Fig. 6 に示す。これによると、速度が遅い場合、加熱、冷却のピークは互いに近寄っており、ピークの形も丸みを帯びてきていることがわかる。この実験結果は、温度変化を準平衡的に行なえば、加熱時ピークと冷却時ピークは一致するものであることを示唆している。このことは、上記の考え方が妥当であることを示すものと考えられる。

ところで、加熱時測定と冷却時測定とで内部摩擦の温度依存性が異なるという結果は、Al-Cu⁽⁶⁾、Ti-H⁽¹⁸⁾、Fe-Ni⁽¹⁹⁾、Au-Fe⁽²⁰⁾、Al-Ag⁽¹⁰⁾⁽²¹⁾ および規則合金⁽²²⁾ で報告さ

(15) 市山 正：内部摩擦の金属への応用，日本学術振興会内部摩擦研究第 133 委員会，(1964)，74。

(16) A. Kuper, H. Letaw, L. Slifkin, E. Sonder and C. T. Tomizuka : Phys. Rev., **96** (1954), 1224 ; **98** (1956), 1870。

(17) O. Kubaschewski : Trans. Faraday Soc., **46** (1950), 713。

(18) W. Köster, L. Bangerd and M. Evert : Z. Metallk., **47** (1950), 564。

(19) E. Scheil and J. Müller : Arch. Eisenhütt., **27** (1956), 801。

Fig.6 Variation of internal friction curve due to change in heating and cooling velocities

れている。しかし、この差が何に起因するかという疑問は、前にも述べたように解決されていない。そこで、本実験では内部摩擦と組織の対応をつけるため、つぎの実験を行なった。試料を 3°C/min の速度で加熱し、それぞれ 657°C、710°C から水焼入れした試料、810°C から同じく 3°C/min の冷却速度でそれぞれ 655°C、555°C まで冷却して、その温度から水焼入れした試料について、組織観察を行なった。その結果を Photos.1~4 に示す。加熱時 657°C での組織には析出物が存在しているが、710°C では、少なくとも光学顕微鏡では析出物の存在は認められない[†]。また、

Photo.1 Microstructure of Cu-3.55% Ag alloy which was heated from room temperature to 657°C at a heating rate of 3°C/min and then quenched into water ($\times 400 \times \frac{1}{2}$)

Photo.2 Microstructure of Cu-3.55% Ag alloy which was heated from room temperature to 710°C at a heating rate of 3°C/min and then quenched into water ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)

Photo.3 Microstructure of Cu-3.55% Ag alloy which was cooled from 810°C to 655°C at a cooling rate of 3°C/min and then quenched into water ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)

冷却時 655°C (C 660°C ピークに対応する)、および 555°C の組織は、それぞれ加熱時 710°C (H 710°C ピークに対応する)、および加熱時 657°C の組織とほぼ対応しているものと考えられる。

3.55% Ag 合金の固溶限は、630~670°C の範囲に存在する。ところが、内部摩擦ピークは加熱時 710°C、冷却時 660°C に存在する。C 660°C ピークは固溶限とほぼ一致するが、H 710°C ピークは、固溶限を 670°C と見積ってもかなりの温度差である。しかし、加熱時 710°C で焼入れした組織と、冷却時 655°C で焼入れした組織はほぼ類似であることから、C 660°C ピークと H 710°C ピークは本来同一のものであろうと考えられる。すなわち、ピーク温度の

- (20) B.A.Mynard and G.M.Leak: phys.stat.sol., **40** (1970), 113.
 (21) A.C.Damask and A.S.Nowick: J.Appl.Phys., **26** (1955), 1165.
 (22) W.Köster: Z.Metallk., **32** (1940), 145.

[†] Photo.2 中に見えるぶつぶつは析出物ではなく、表面模様によるものである。

Photo.4 Microstructure of Cu-3.55% Ag alloy which was cooled from 810°C to 555°C at a cooling rate of 3°C/min and then quenched into water ($\times 400 \times \frac{1}{2}$)

差は加熱，冷却速度が有限な値であるための非平衡状態に基因するものと思われる。これは前述の考え方を，組織観察の立場から支持する結果であると思われる。

一方，C 660°C ピークと H 710°C ピークの同一性を確認するため，冷却途中で再び加熱を始めたときの内部摩擦曲線の挙動を調べた。その結果を Fig.7 に示す。図には加熱速度 3°C/min で 810°C まで加熱していった第 1 回目の加熱時の測定結果と，810°C からの最後の冷却時測定結果も示してある。そのほかの曲線は，第 1 回目の加熱で 810°C まで加熱後，ある温度まで冷却して，固溶限通過後再び加

Fig.7 Variation of internal friction with temperature during reheating

熱したときの測定結果を示す。これによると，再加熱開始温度で内部摩擦は低下し，温度上昇とともに再び増加することがわかる。また，再加熱時のピークは再加熱開始温度が低いほど，第 1 回目の加熱のピーク (H 710°C ピーク) に近づく傾向をもっていることがわかる。左上の挿図に示すように，665°C で再加熱を始めると，再加熱開始ではほとんど低下せず，再加熱曲線は冷却曲線と比べて若干低下しているが，ある程度の誤差を考慮すれば一致しているとみてよからう。このことは H 710°C ピークと C 660°C ピークは同一のものであることを示す結果であると思われる。

(3) 500~600°C 粒界ピークの不安定性

3.55% Ag 合金では，測定回数の増加と共に 500~600°C のピークは徐々に低下し，最終的にはほとんど消滅した。この結果を Figs.8, 9 に示す。Fig.9 は加熱，冷却を 9 回行ったときの曲線を示す。ただし，Fig.8 とは異なった試料から得られた結果である。このように，測定回数の増加に伴って 500~600°C の粒界ピークは徐々に低下するが，H 710°C，C 660°C ピークの位置および高さはほとんど変化しない。

このような現象は，いままでに報告されていないようで

Fig.8 Effect of the repetition of measurements on internal friction curve for Cu-3.55% Ag alloy

Fig.9 Internal friction curve of the 9th measurement

ある。また、本実験でも 3.55% Ag 合金のみにみられ、0.71%, 1.77% Ag 合金には見出されなかった。一方、金属の粒界ピークは不純物の偏析によって低下することが知られている⁽²³⁾。しかし、本実験結果では、3.55% Ag 合金のみにこの現象がみられたことから、つぎのようなことが考えられるであろう。すなわち、0.71% Ag 合金では 500~600°C の温度は固溶体範囲であり、1.77% Ag 合金では固溶限の近傍であるが、3.55% Ag 合金では 2 相領域である (Fig.1 参照)。したがって、3.55% Ag 合金では、Ag に富む相が粒界に析出するための影響ではないかと思われる。しかし、くわしいことはよくわからない。なお、(1)項で述べた実験には、各試料ともに同一回数加熱、冷却を繰り返したものを、また、(2)項で述べたものでは安定化した試料を用いたので、本項で述べたような不安定性は考えに入れる必要がないものと思われる。

(4) 内部摩擦に対する温度変化速度、振動数の効果

固溶体合金では、一般に温度変化速度は内部摩擦に効果を及ぼさず、振動数の効果としては、ピーク温度を変化させるだけであると考えられている。しかし、固溶限を有する合金では、析出が関係してくるため、とくに固溶限近くの温度での温度変化速度、振動数を考慮する必要があると思われる。

755°C で 15 分間保持後 1, 3, 5, 10°C/min の速さで冷却したときの結果を Fig.10 に示す。測定は 1 Hz で行なった。これによると、冷却速度が大きくなると、C 660°C ピークのピーク高さが高くなった。また、500~600°C のピークは、冷却速度の増大と共にその高さを徐々に減じ、その位置が低温側に移動する傾向が認められ、10°C/min の冷却速度ではほとんど消滅した。なお、500~600°C ピーク消滅の傾向が、測定回数の増加に起因するものでないことを確認するため、冷却速度を 3, 10, 5, 1°C/min の順で変化させて行なってある。したがって、Fig.10 の結果が測定回数の増加による変化であるとは考えにくい。また、消

Fig.10 Effect of cooling velocity change on internal friction curve for Cu-3.55% Ag alloy

滅の傾向が系統的であることも、この考え方を支持しているものと思われる。

つぎに、振動数を変化させて測定を行なった結果を Fig.11 に示す。3°C/min の速度で 730°C まで加熱し、その温度で 30 分間保持後、3°C/min の速度で冷却しながら測定を行なった。振動数は 0.5, 1, 2 Hz と変化させた。H 710°C, C 660°C ピーク変化に、冷却速度を変化させたときと

Fig.11 Effect of frequency change on internal friction for Cu-3.55% Ag alloy

同じような傾向を認めた。すなわち、ピークは振動数を低下させると、その高さが増加した。一方、ピーク温度のずれは振動数変化に対して系統的でなく、測定誤差を考えると、振動数変化に対してピーク温度は変化しないとみてよからう。

以上述べた、振動数変化に対してピーク位置が変化しないこと、およびピーク高さが冷却速度に依存するという現象は、このピークが緩和機構では説明できないことを示しているものと思われる。一方、Köster⁽¹⁸⁾は、Ti-H 合金の固溶限でのピークの値は振動時間、および相変態速度に依存することを述べ、つぎの経験式を導いた。

$$Q_T^{-1} = \text{const.} \cdot \tan \alpha \cdot c \cdot 1/f \quad (3)$$

ここで $\tan \alpha$: 固溶限度曲線の勾配, c : 温度変化速度, f : 振動数である。すなわち、この式は析出に基因する内部摩擦ピーク (以後析出ピークと呼ぶ) の値は、温度変化速度 (加熱, 冷却速度) および振動数の逆数に比例することを意味する。したがって、これらのピーク温度が、この組成合金の固溶限の温度に近いこともあいまって、これらを析出ピークと考えてもよいように思われる。

つぎに、冷却速度を早くした場合に、500~600°C の粒界ピークが消滅する傾向の説明としては、つぎのようなことが考えられる。すなわち、冷却速度は速くても 10°C/min であるから、C 曲線の鼻の部分を通過しているとは考えにくい。したがって、10°C/min の速さで冷却した場合、ピーク温度に達する前に粒界には Ag に富む析出物の核生成が行なわれているものと考えられる。ここで、粒界ピークが粒界の可逆的移動による緩和現象に基因するものである

(23) J.T.A.Roberts and P.Barrand: Met. Sci. J., 3 (1969), 97.

と考えるならば、冷却速度が速い場合には析出物の成長は抑制され、粒界近傍の溶質原子は過飽和状態になり、粒界の移動を阻止するであろうと考えられる。これに反して、冷却速度が遅い場合には粒界析出物は成長を続けるため、溶質原子により粒界移動が阻止されることなく、 $\omega\tau=1$ の温度でピークを生じるであろう。このように考えると冷却速度が早いほどピーク消滅の傾向に向かうことが一応理解できる。

3. 1.77% Ag 合金の内部摩擦

1.77% Ag 合金の内部摩擦の温度依存性を、Fig. 12 に示す。これによると、ピーク温度、および高さの粒径依存性はほとんどみられないが、加熱時測定と冷却時測定とではピークの形に相違がみられた。ピーク温度は粒径の変化

Fig. 12 Grain size dependence of internal friction for Cu-1.77% Ag alloy

にかかわらず加熱時では600°Cであったが、冷却時測定では粒径が大きくなるほど高温側にずれた。また、加熱時測定と冷却時測定との相違は、粒径が大きくなるほど著しくなった。このようなことは、1.77% Ag 合金のピークは粒界ピークそのものでないことを示している。

ところで、1.77% Ag 合金は525~575°Cに固溶限をもっているため、その温度に析出ピークが現われ、また、0.71% Ag、および3.55% Ag 合金の実験結果から550°C前後に粒界ピークをもつことが期待される。しかし、Fig.

12 からはピークの個数は1個であり、このピークは粒径依存性を示していない。したがって、本実験での1.77% Ag 合金におけるピークは析出ピークと粒界ピークが重なった相乗効果として現われているものと考えられる。

IV. 結 言

300°C から 850°C の温度範囲で Cu-0.71% Ag, -1.77% Ag, -3.55% Ag 合金の内部摩擦測定、および光学顕微鏡組織観察を行なったその結果は、つぎのようにまとめることができる。

(1) 0.71% Ag 合金は500~600°Cにピークをもち、その活性化エネルギーは 37 ± 5 kcal/mol であった。

(2) 1.77% Ag 合金の600°Cのピークは粒径依存性をもたないこと、およびその温度が固溶限温度に近いことから、析出ピークと粒界ピークとの相乗効果によって生じたものであると考えられる。

(3) 3.55% Ag 合金の500~600°Cにみられる粒界ピークは冷却速度に依存し、冷却速度が大きくなるとほとんど消滅した。これは、粒界近傍の過飽和な溶質が粒界の移動を阻止するものと考え、一応説明がつくようである。

(4) 3.55% Ag 合金の加熱時710°C、冷却時660°Cピークのピーク高さは、冷却速度が大きくなると、また振動数が小さくなると増加した。しかし、振動数変化によってピーク位置がずれないことから、緩和型のピークでないと思われる。

(5) 上述の加熱時測定と冷却時測定でみられる相違は、温度変化速度が有限であるため、それぞれの温度での平衡状態が得られていないことに基因するものと考えられる。また、この考え方を支持する結果が光学顕微鏡観察によって得られた。

本装置作製に当っていろいろ御助言を賜りました東北大学金属材料研究所小岩昌宏助教授に厚くお礼申し上げます。また、本研究を進めるに際して種々有益な御助言を頂きました、三菱自動車工業株式会社平河内信義氏に深く感謝致します。なお、試料作製について御配慮を賜りました、住友電気工業株式会社黒崎四郎氏に感謝致します。