すべり線の観察による高純度鉄の疲労破壊に関する研究*

菅野 幹 男** 小島 公 平***

Observations of Slip Bands in the Study of Fatigue Fracture of High-Purity Iron

by

Mikio SUGANO

(Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa)

and Kōhei KOJIMA

(Faculty of Engineering, Tottori University, Tottori)

There are two basic problems about fatigue, one is how cracks are formed, and the other is how they grow. The answers to these questions have been sought by investigators for a long time, but even now the problems remain substantially unsolved. Since the dawn of the use of electron microscopy for observing microstructural changes in metals, recent works have begun to shed light on the nature of basic physical processes involved in fatigue, and, on the other hand, a study to unravel the relationship between microscopic and macroscopic behaviors of materials has been urgently required. It is considered that if plastic replicas and optical microscope were prepared in one and the same horizon it would be possible to obtain the correlation of microscopic characteristics with macroscopic aspects of fatigue deformation.

In the present paper the report is given of the examination made, to clarify the basic mechanisms of fatigue fracture in b. c. c. metals, of the thin plate specimens of high-purity iron (99.996 %) subjected to alternating bending stress. Particularly the microstructural changes that occurred around the fatigue cracks were examined by optical metallography and electron microscopy, using an improved replica technique.

The results obtained in this study are summarized as follows :

(1) The crossing points of the two slip bands are the preferred sites for fatigue crack nucleation. In these regions the aggregation of vacancies generated by the to-and-fro slip movement could form pores in the slip bands, and these in turn could grow into microcracks.

(2) There was a rather pronounced grain size effect on the nucleation and propagation of fatigue cracks. In coarse grained specimens fatigue cracks were formed preferentially in the vicinity of the grain boundaries, then spread partly along the slip bands and partly along the grain boundaries. Both the nucleation and propagation of cracks in the fine grained specimens, however, were found only in the grain boundaries.

(3) Observations with an electron microscopy disclosed that large numbers of microcracks were formed in the region where the first crack was nucleated. It is confirmed that the possible coalescence of random microcracks leads to fatal cracks.

(4) The microcracks are formed at the tip of the growing crack by the shear strain field which precedes the crack propagation. When microcracks are numerous enough, they in turn coalesce into the cracks.

(5) Observations on the surfaces have shown that substructure develops around the fatigue crack if the grain is favorably oriented, and crack propagation occurs preferentially along the subgrain boundaries.

(6) In high-purity iron, extrusions and intrusions have been observed in slip bands, and deformation bands were also formed. It is suggested that the deformations in polycrystalline materials are much complicated because of the constraints of surrounding grains.

(Received Jan. 10, 1970)

* 原稿受理 昭和45年1月10日

** 正 会 員 山形大学工学部 米沢市城南

*** 正 会 員 鳥取大学工学部 鳥取市湖山町

1 緒 言

疲労破壊は材料が繰返し応力の作用を受け、局所的な領域に集中して発生したすべりによって微小き裂を形成し、その後の応力の繰返しでき裂が伝ばする現象と考えられる。それゆえ、材料が繰返し応力を受けて破壊に至る過程を、(1)微小き裂を形成するまでの段階、および、(2)き裂が成長、伝ばして破断するまでの段階の2つに大別して考えることができる。疲労き裂は疲労過程のきわめて初期の段階において発生し、疲労寿命の大部分はき裂の伝ばのためについやされることから、従来、多くの研究者は主として疲労き裂の伝ば機構に関して取扱っている。

しかしながら、疲労破壊の現象は結晶粒のすべり帯中に形成された微小き裂に端を発することを考えれば、き裂の発生機構を追究することもまた疲労破壊機構を解明するうえにおいて伝ば機構の研究と同様に重要であると思われる。また、き裂を含む領域からのレプリカ膜および実物薄膜の作製が困難であるため、き裂の伝ば機構に関する研究にはおもに光学顕微鏡あるいはX線が用いられてきた。X線的に得られた結果は疲労き裂近傍はマトリックスと異なった微細化構造からなっており、疲労き裂の伝ばと微細化構造との間には密接な関係があることを明らかにした。一方、電子顕微鏡(以下、電顕と記す)による直接観察は繰返し応力を受けた材料の表面と内部とは明らかに転位組織すなわち変形の様相が異なっていることを示した。これは疲労変形機構の追究には表面の挙動を的確に追跡できる方法を用いなければならないことを示唆するものである。しかし、電顕で観察できる視野は非常に狭い領域に限定されるために、単に電顕による観察結果だけに基いて結晶粒あるいは試験片全体に起こった変形の様相を知することは不可能に近く、特定の領域からの観察結果をもって広い領域の現象を代表させることには常に大きな危険性を含んでいる。また、微視的研究と巨視的研究とがそれぞれ単独に進められている現状において、材料を巨視的と微視的の両面から追究し、得られる結果を統一的に解釈することが材料の本質をきわめるうえで強く要望されている。

そこで筆者らは光学顕微鏡と同一視野の中から電顕観察用のレプリカ膜を作製し、疲労き裂近傍の様相を微視的な見地から電顕観察を行ない、光学顕微鏡による巨視的観察との対応のもとに疲労き裂の発生および伝ば機構の検討を行なった。

2 実験方法

2・1 試験片および疲労試験機

使用した材料は市販の高純度鉄(99.996 at. %)で、その化学組成を Table I に示した。厚さ 0.25 mm の薄板材より Fig. 1 に示す標準寸法を有する試験片を作

Table I. Chemical composition (ppm)

C	Si	Mn	P
8.0	<0.5	<0.1	0.3
S	N	O	Others
1.2	7.0	7.2	15.7

Fig. 1. Fatigue test specimen.

製し、結晶粒を粗大化させるために真空中 950℃ で10時間保持の完全焼なまし処理を行なった。表面はエメリー紙 700 番まで機械研磨し、真空中 750℃ で10時間保持のひずみ取り焼なましを行なった後、加工変質層の除去および組織観察のため正磷酸—アルコール溶液を用いた電解研磨により表面層約 35 μm を溶去した。仕上げた試験片の厚さは約 0.15 mm で、平均結晶粒径は約 5 mm であった。したがって、試験片は厚さ方向にそれぞれ貫通している単一層の結晶粒から構成されているものである。実験に使用した疲労試験機は自製の電磁共振型繰返し曲げ疲労試験機である。本実験では繰返し応力下で生じた組織の観察に便利のため2次の振動型を採用したが、そのときの共振周波数は300~450 c/sの範囲となり、疲労限は 12.5 kg/mm²である。

2・2 レプリカ膜の作製および組織の観察

深い疲労き裂を含む領域の電顕観察はレプリカ膜自体が非常に破壊しやすく、普通の二段カーボンレプリカ法ではレプリカ膜の作製が困難であるためにこれまでもあまり行なわれていないようである。そこで筆者らは膜の補強とまるまりの防止のためにシャドウイングと蒸着を交互に2回ずつ施し、Fig. 2 に示すような層状のレプリカ膜を作製することを試み、疲労き裂近傍からのレプリカ膜の作製にかなりの成果をおさめることができた。レプリカ膜にはセルロースアセトブチラート膜を使用し、シャドウイングにはCrを用いて45°方向より施した。

光学的な視野と同一領域よりレプリカ膜を作製するについてはカーボン蒸着を施した膜を光学顕微鏡下で観察しながら対応する結晶粒を探し出し、目的の領域を切取った。以後は普通の方法でカーボンの蒸着膜をメッシュにすくい、さらに光学顕微鏡により目的の場

Fig. 2. Schematic representation of the improved replica technique.

所がメッシュ上に占める位置をあらかじめ確認した後、電顕で検鏡した。組織の観察には光学顕微鏡および電子顕微鏡（日立製 HU-11 型）を使用した。電子顕微鏡の加速電圧は 100 kV である。

3 実験結果

3.1 すべり線の形態

繰返し応力の作用を受けて発生するすべり線と疲労き裂の発生および伝ばとの間に密接な関係が存在することは良く知られている。Fig. 3 (a)は変形の様相が同一結晶粒内において場所によって相違している例であ

Fig. 3. Appearance of fatigue deformation :

- (a) $\sigma = 22.9 \text{ kg/mm}^2$, $N = 4.0 \times 10^5$
 (b) $\sigma = 22.7 \text{ kg/mm}^2$, $N = 2.0 \times 10^5$

Fig. 4. Aspects of slip bands :

- (a) Intrusions in slip bands
 (b) Crack growth associated with the coalescence of pores
 $\sigma = 18.6 \text{ kg/mm}^2$, $N = 7.8 \times 10^5$

る。これは A, B 両領域で変形に関与したすべり系が異なったために生じた現象と思われる。¹²⁾ (b)は結晶粒内の一部に発生した変形帯 (Deformation band) である。¹⁴⁾ Fig. 4 (a)は繰返し応力の作用を受けて形成された intrusion であり, (b)はすべり帯内に発生したき裂を示す。すべり帯領域には多数の小孔 (Pore) が存在し, 小孔の列はき裂へ進展する前の状態に相当するものと推測され, すべり帯き裂の発生と小孔との間の密接な関係を知ることができる。

3.2 光学的観察との対応

光学顕微鏡で観察できる視野と同一領域からレプリカ膜を作製し, 電顕により観察した結果とその周囲の変形の様相とを対応させた。Fig. 5 はき裂近傍の結晶粒に観察されたすべり線を示す。(a)は光学写真であり, 変形の様相は場所によってかなり異なることを示している。(b)は光学写真(a)に□で囲んだ領域内の↑印の場所に対応すると思われる intrusion の電顕写真である。この intrusion 部分では長手方向と垂直な方向にもすべり跡が存在し, この領域に交差すべりが特に集中して起こったことを物語っている。これは intrusion の形成に交差すべりが重要な役割を演じていることを意味する。¹⁵⁾ Fig. 6 は疲労させた試験片表面から作製したレプリカ膜の光学写真(a)とその電顕写真(b)および(c)である。(b)は(a)中に散在して観察される黒いはん点状の一領域に該当し, はん点として認められる部分はすべり

帯が互いに交差する点に発生した微小き裂であることが知られる。さらに(c)は繰返し応力下において正負のすべりが特定の領域で多数回繰返される間に形成された小孔が結晶粒表面で集結した状態を示し, (b)に観察されたき裂の初期段階に相当するものと推測される。Fig. 7 は破断にまで成長した主疲労き裂からき裂進展方向に対して垂直な方向へ $\sim 600 \mu$ 離れた同一結晶粒について疲労過程における変形挙動を追跡したものである。(a),

Fig. 5. Appearance of slip bands formed in the vicinity of fatigue cracks :

- (a) Optical micrograph showing macroscopic aspects of the grains situated fatigue crack
 (b) Electron micrograph showing intrusion in slip bands
 $\sigma=17.5 \text{ kg/mm}^2$, $N=1.8 \times 10^6$

Fig. 6. Formation of microcracks :

- (a) Optical micrograph showing microcracks dispersed in fatigued grain
 (b) Electron micrograph showing microcracks formed at the crossing points of two slip bands
 (c) Electron micrograph showing pores along slip bands
 $\sigma=18.6 \text{ kg/mm}^2$, $N=7.8 \times 10^5$

(b)は光学写真で、(a)は試験片の疲労寿命の $\sim 50\%$ 、(b)は破断後の段階に相当する。(c)、(d)はそれぞれ(a)および(b)に対応する電顕写真である。光学的観察結果には顕著な差異を認めたいが、電顕観察の結果では寿命の $\sim 50\%$ の段階(c)でその形跡がまだはっきりと認められなかった小孔が、破断後に相当する(d)ではすべり帶領域に多数観察される。(c)、(d)においてすべり帯間隔にほとんど差はなく、すべり帶領域の小孔の有無および(d)の左端に観察される交差すべりの跡のみが両者の違いである。

3・3 疲労き裂の発生と伝ば

Fig. 7. structural changes of the same grain at successive stages during fatigue :

- (a) and (b) Optical micrographs showing aspects of the same grain after about 50 per cent of fatigue life and after fracture
 (c) and (d) Electron micrographs corresponding to (a) and (b) respectively, showing characteristic rows of pores formed in slip bands
 $\sigma=22.9 \text{ kg/mm}^2$, (a) and (c) $N=2.1 \times 10^5$, (b) and (d) $N=4.0 \times 10^5$

3・3・1 巨視的観察 Fig. 8は疲労過程の各段階における同一領域の組織の変化を光学顕微鏡により追跡したものである。加えた応力(σ)は 18.2 kg/mm^2 で破断までの繰返し数(N)は 4.7×10^5 である。各図において↑印は対応する場所を示す。(a)は最初にき裂が発生した場所である(寿命の $\sim 28\%$)。2個所に独立してき裂の発生が認められ、いずれも結晶粒界の近傍である。(b)の段階($\sim 45\%$)では(a)に観察されたき裂のほか左方へ新にき裂が発生している。(c)はさらに疲労過程が進行した後($\sim 58\%$)に相当し、図の右方にはやはり結晶粒界の近傍に新たなき裂の発生が認められる。この段階においてもき裂はそれぞれ独立したままの状態を保ち続けるが、破断後の(d)に至ってそれまで個々に存在し続けたき裂はそれぞれ結晶粒界を

Fig. 8. Formation and propagation of cracks in coarse grained specimen at various stages during fatigue :

(a) $N=1.3 \times 10^5$, (b) $N=2.1 \times 10^5$, (c) $N=2.7 \times 10^5$, (d) $N=4.7 \times 10^5$, $\sigma=18.2 \text{ kg/mm}^2$

Fig. 9. Formation and propagation of cracks in fine grained specimen at fractured stage after cyclic loading.

$\sigma=16.0 \text{ kg/mm}^2$, $N=2.1 \times 10^6$

伝ば径路として結合し、破断き裂に成長している。また、(b)の段階以後は最初にき裂が発生した領域にほとんど変化が認められない。Fig. 9 は $\sim 5 \mu$ 程度の微細な結晶粒からなる試験片に 16.0 kg/mm^2 の繰返し応力を与え疲労させたときの破断時におけるき裂近傍の様相である ($N=2.1 \times 10^6$)。この場合き裂はすべて結晶粒界に発生し、伝ばも粒界上に起こる。

3・3・2 微視的観察 Fig. 10 (a)はFig. 8 (a) ($\sigma=18.2 \text{ kg/mm}^2$, $N=1.3 \times 10^5$) と同じもので、疲労き裂が最初に発生した結晶粒である。(b)は(a)に□で囲んだ領域内の↑印の場所に対応すると思われる電顕写真で、疲労き裂が発生した領域には多数の微小き裂が無秩序に存在し、これら微小き裂が順次結合することによってき裂は成長することを示す。Fig. 11は結晶粒内を伝ばする疲労き裂先端領域の電顕写真である。(a)はき裂先端より数 10μ 離れた領域に観察されたもので、数 μ 程度の大きさからなる subgrain が認められ

る。また、subgrain 境界上には多数の小孔といくつかの微小き裂があって、ここでも微小き裂と小孔との強い関連性を察知できる。(b)はき裂の先端部分に相当する。疲労き裂は subgrain 境界上を伝ばしており、(b)は(a)が進行した状態を示している。これらの結果より結晶粒内を伝ばする疲労き裂の先端には subgrain が存在し、き裂は subgrain 境界上を小孔の集結に起因する微小き裂の連係によって進展していることが分る。Fig. 12 はき裂の両側に発達した微細化構造であ

Fig. 10. Microstructure of the same grain as shown in Fig. 8 (a):

- (a) Optical micrograph showing macroscopic aspects of the cracked parts of specimen
- (b) Electron micrograph showing microcracks formed in the vicinity of cracks

Fig. 11. Substructure formed at the tip of crack :

- (a) Appearance of substructure at the head of crack
 (b) Fatigue crack propagation along subgrain boundaries
 $\sigma = 17.5 \text{ kg/mm}^2$, $N = 1.8 \times 10^6$

Fig. 12. Substructure developed around fatigue cracks.

$\sigma = 22.9 \text{ kg/mm}^2$, $N = 4.0 \times 10^5$

Fig. 13. Appearance of fatigue cracks propagating along grain boundaries.

$\sigma = 17.5 \text{ kg/mm}^2$, $N = 1.8 \times 10^6$

る。結晶粒界上に発生した疲労き裂の進展の様相を示したものが Fig. 13 である。き裂は先端に微小き裂を形成しながら伝ばする。

4 考 察

従来、疲労き裂の発生は f. c. c. 金属について多く観察されているような intrusion¹⁵⁾ や extrusion 等に起因するすべり帯き裂、あるいは、結晶粒界や介在物¹⁶⁾ と転位との相互作用により形成されるくさび型き裂のように転位論に基づいたモデルで説明されてきた。し

かしながら、従来のどの機構も Fig. 6 に観察されたような微小き裂の発生を説明するには必ずしも適当でない。そこで、このようなき裂の発生について筆者らは次のような機構を考えた。すなわち、Fig. 6 において微小き裂はいずれも多重すべりの交差する点に発生している。繰返し応力を受けて最初に活動したすべり系 I は遅れて活動を開始したすべり系 II に対し障害壁となるであろう (Fig. 14)。障害壁によって運動を阻止された転位が back stress と均衡を保っている場合には、運動中の転位の運動方向を逆転させるに必要な応力と比較して小さな逆向きの応力で転位は移動できるものと考えられる。したがって、応力繰返しの過程で転位は往復運動が可能であり、転位間の切合いによる点欠陥の形成が起こることも推測できる。結晶粒の表面は点欠陥の有力な消滅場所の 1 つであるから、疲労過程の進行とともに筆者らが表面に観察したような小孔を形作るものと思われる。Fig. 6 (c) は小孔形成の段階に相当し、また (b) は小孔から発達した微小き裂である。このように互いに交差する 2 つのすべり面が活動する場合には、その交点は微小き裂の有力な発生場所となり得るのである。Fig. 7 (d) をシャドウイングの方向と写真の黒化度とから判断して図式的に表わしたのが Fig. 15 である。すべり帯領域の起伏はすでに (c) の段階 (寿命の ~50%) で認められるが、まだ小孔は確認できない。

Fig. 14. Mechanism of microcrack formation at the crossing point of two slip bands shown in Fig. 6.

Fig. 15. Schematic transverse sections through persistent slip bands shown in Fig. 7 (d).

これは(d)との比較により小孔は疲労過程が相当に進行した段階で現われることを意味する。小孔形成の時期については W. A. Wood らの結果と¹⁸⁾必らずしも一致しないが、これは材料が異なること以外に観察方法の相違に起因しているように思われる。W. A. Wood らが行った斜め切断法による場合は完全に小孔を形成する前においても腐食液の作用で小孔と同じような形に観察される可能性は充分考えられる。筆者らの結果から、小孔と微小き裂形成との間に密接な関係が存在することは明らかである (Fig. 4 (b), 6)。

巨視的な観察結果は疲労き裂の発生および伝ばの形態が結晶粒度に依存することを示した (Fig. 8, 9)。粗大結晶粒 (平均粒径 5 mm) では、き裂は結晶粒界付近の局所的な領域に互いに独立して発生し、疲労過程の進行に伴いき裂はある長さまで成長するが、その数も増加する。その後は個々に独立を保っていたき裂が結晶粒界を伝ばして互いに連絡し、終局的な破断へと進展する。また、電顕観察の結果 (Fig. 11, 12) から、き裂が結晶粒内を伝ばするときの様相としてき裂の先端および両側には subgrain を形成し、き裂は subgrain 境界上を優先的に伝ばすることが知られる。これはすでに得られた結束 X 線および透過電顕による観察結果と一致するが、疲労させた試験片の表面観察によって確認している報告はないようである。表面観察においては他の方法と異なり、このような現象はき裂が粒内を伝ばするとき常に観察されるとは限らないが、それはこの現象が結晶粒の方位に依存する性質のものであるためと考えられる。

一方、細結晶粒 (平均粒径数 μ 程度) 試験片では、疲労き裂の発生も伝ばも結晶粒界上に起こる (Fig. 9)。繰返し応力下で形成される subgrain の大きさは鉄の場合数 μ 程度と言われているが、最初から数 μ 程度の結晶粒からなる試験片において個々の結晶粒が示す挙動は粗大結晶粒試験片の場合に形成された subgrain の挙動と類似しているように思われる。細結晶粒試験片では粒界による拘束が大きいために、結晶粒は微細化を起こすほど大きな変形は困難となり、き裂の発生も伝ばもむしろ粒界に起こりやすくなるものと思われる。²¹⁾ このように、き裂の発生伝ばの形態は結晶粒の大

きさと密接な関係があり、subgrain 形成の難易度的大いに依存するものと考えられる。

多結晶試験片で個々の結晶粒に作用する応力は周囲からの拘束を受けるため、引張りや圧縮の単純な繰返しではなく、多成分を有する応力が同時に作用するであろう。その結果、結晶粒 (または粒内の局所的領域) は外力に対して結晶構造上最も有利なように変形し、変形帯等も出現するものと考えられる (Fig. 3)。

5 結 言

横振り繰返し曲げ疲労試験を行なった高純度鉄の薄板状試験片について疲労き裂近傍の組織を光学顕微鏡およびレプリカ法電子顕微鏡により観察した結果、次の事項が明らかとなった。

- (1) 多重すべりが交差する点は疲労き裂の有力な発生場所であり、このときのき裂の生成はすべり帯中に形成された小孔 (Pore) に起因するものである。
- (2) 疲労き裂の発生および伝ばの形態は結晶粒度に依存する。粗大結晶粒では、き裂の発生は結晶粒内でも粒界に近い領域に起こり、粒内と粒界を伝ばする。細結晶粒では、き裂の発生も伝ばも常に粒界が優先する。
- (3) 疲労過程の初期においてすべり帯に起伏を生じ、次いで小孔が形成される。これらの小孔は疲労過程の進行とともに結合、成長してすべり帯き裂へと発達する。
- (4) 結晶粒内で最初にき裂が発生した領域には多数の微小き裂が存在し、き裂はこれら微小き裂の連係によって成長するとともに、き裂の伝ばは先端に微小き裂を形成しながら順次それらと結合して進展する。
- (5) 疲労き裂が結晶粒内を伝ばするとき、き裂の近傍には subgrain が形成される。き裂は subgrain 境界上を優先して伝ばする。
- (6) 高純度鉄においてもすべり帯領域に intrusion や extrusion が観察された。また、ある結晶粒内には変形帯も認められた。

終わりに、本研究の実施にあたり電子顕微鏡についてご懇篤なるご指導を賜った是枝淳夫氏 (大阪大学産業科学研究所) に深甚の謝意を表すとともに、本研究の一部は松永記念科学振興財団昭和41年度研究助成金により行なわれたものであり、ここに厚く感謝の意を表す次第である。

(昭和42年9月8日 第11回材料研究連合講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Wood, W. A., J. Inst. Met., **91**, 225 (1962—63).
- 2) Wood, W. A., S. McK. Cousland, and K. R. Sargant, *ibid.*, **91**, 304 (1962—63).
- 3) Holden, J., Phil. Mag., **6**, 547 (1961).

- 4) 平 修二, 林 建吉, 日本機械学会論文集, **32**, 389 (1966).
- 5) 平 修二, 林 建吉, *ibid.*, **33**, 1 (1967).
- 6) 辛島誠一, 及川 洪, 小倉次夫, 日本金属学会誌, **31**, 669 (1967).
- 7) 菅野幹男, 小島公平, 日本機械学会米沢地方講演会講演論文集, 78 (1969).
- 8) Wei, R. P., and A. J. Baker, Phil. Mag., **11**, 1087 (1965).
- 9) Klesnil, M., and P. Lukáš, J. Iron Steel Inst., **203**, 1043 (1965).
- 10) Karashima, S., and M. Takamura, Tech. Repts. Tōhoku Univ., **26**, 85 (1962).
- 11) Thompson, N., N. Wadsworth, and N. Louat, Phil. Mag., **1**, 113 (1956).
- 12) Forsyth, P. J. E., J. Inst. Met., **80**, 181 (1951—52).
- 13) Forsyth, P. J. E., Proc. Roy. Soc., A **242**, 198 (1957).
- 14) Mott, N. F., Phil. Mag., **43**, 1151 (1952).
- 15) たとえば Cottrell, A. H., and D. Hull, Proc. Roy. Soc., A **242**, 211 (1957).
- 16) 横堀武夫, “材料強度学”, p. 115 (1964) 岩波
- 17) Cottrell, A. H., “Dislocations and Mechanical Properties of Crystals”, p. 509 (1957) Wiley
- 18) Wood, W. A., W. H. Reimann, and K. R. Sargent, Trans. AIME, **230**, 511 (1964).
- 19) Grosskreutz, J. C., and P. Waldow, Acta Met., **11**, 717 (1963).
- 20) 辛島誠一, 及川 洪, 小倉次夫, 日本金属学会誌, **31**, 674 (1967).
- 21) Sugano, M., and K. Kojima, Mem. Inst. Sci. Res. Osaka Univ., **23**, 55 (1966).