ステンレス鋼における腐食疲労き裂の発生と初期成長挙動* (第2報, 初期き裂成長に及ぼす微視組織の影響)

中 島 正 貴*¹, 戸 梶 恵 郎*²

Corrosion Fatigue Crack Initiation and Early Growth Behavior in Stainless Steels (2nd Report, Influence of Microstructure on Early Crack Growth)

Masaki NAKAJIMA and Keiro TOKAJI

Fatigue tests have been conducted on a duplex stainless steel, SUS 329 J 4 L, and an austenitic stainless steel, SUS 304, in order to clarify the influence of microstructure on crack initiation and early growth. Crack initiation of SUS 329 J 4 L occurred principally at austenite phase in room air and in 3%NaCl solution. In SUS 304, cracks were generated within austenite phase and at austenite grain boundary in room air and in 3%NaCl solution, respectively. The early crack growth behavior in the microstructurally small crack region was influenced by the phase change at crack front for SUS 329 J 4 L, and the crack hesitated at the phase boundary. Also in SUS 304 the fluctuations in crack growth rate were found at austenite grain boundaries, which were less remarkable in 3%NaCl solution than in room air. Early crack growth immediately after the initiation was enhanced in 3% NaCl solution for both stainless steels.

Key Words: Fatigue, Corrosion Fatigue, Crack Propagation, Crack Initiation, Small Crack, 3%NaCl Solution, Duplex Stainless Steel, Austenitic Stainless Steel

1. 緒 言

ステンレス鋼において, その主要成分である Cr と Ni の含有量を調整することによりオーステナイト(γ)とフェライト(α)の二相組織とし, 比較的高い強度と靱性を付与した二相ステンレス鋼が注目されている。二相ステンレス鋼に関しては, これまでに多くの研究が行われているが^{(1)~(5)}, 疲労き裂の発生および寿命の大半を占める初期成長特性^{(6)~(8)}, 特に腐食環境下におけるそれらの挙動はほとんど明らかにされていない⁽⁹⁾。

前報において⁽¹⁰⁾, 著者らは, オーステナイト・フェライト系二相ステンレス鋼 SUS 329 J 4 L および参照材料としてオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304 を用いて大気中ならびに 3%NaCl 水溶液中におけるき裂の発生ならびに微小き裂の成長特性を調べた。その結果, 大気中における両ステンレス鋼のき裂の発生は, 延性的な粒内すべりによって生じること, 3% NaCl 水溶液中においては, SUS 329 J 4 L の場合は α -

γ 相境界, SUS 304 の場合は腐食ピットより生じること明らかにした。また, き裂成長挙動に及ぼす環境の影響は, いずれのステンレス鋼においてもき裂寸法 of 極めて小さい領域で現れ, 3%NaCl 水溶液中においてき裂成長の促進が認められることを示した。

本研究では, 前報と同一の SUS 329 J 4 L および SUS 304 を用いて, 成長挙動が組織の影響を強く受けるような微小き裂領域(微視組織的微小き裂)におけるき裂の成長と組織との相互作用ならびに環境の影響について, より詳細な観察を行い, 大気中および 3% NaCl 水溶液中における疲労き裂の発生と初期微小き裂進展挙動について検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材および試験片 供試材はオーステナイト・フェライト系二相ステンレス鋼 SUS 329 J 4 L および参照材のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304 である。両者の化学成分を表 1 に示す。SUS 329 J 4 L については, 1 050°C において 15 分間保持後水冷の溶体化処理を施した。この結果, フェライト(α)相中に体積含有率約 50% の島状のオーステナイト(γ)相を含む組織が得られた⁽¹⁰⁾。また, SUS 304 については 1 100°C で 30 分間保持後水冷の

* 原稿受付 1996 年 6 月 23 日。

*¹ 正員, 豊田工業高等専門学校 (☎ 471-8525 豊田市栄生町 2-1)。

*² 正員, 岐阜大学工学部 (☎ 501-1190 岐阜市柳戸 1-1)。

溶体化処理を素材に施した。これらの熱処理後の機械的性質を表2に示す。

熱処理後の材料を図1に示す試験片形状に機械加工した。試験片は圧延方向に対して垂直にき裂が進展(L方位)するように採取した。また、試験片中央部にき裂発生箇所を限定するために浅い切欠きを付した。この切欠きの応力集中係数は約1.05であり、ほぼ平滑材とみせるものである。試験片形状に機械加工後、最小断面部付近をエメリー紙で研磨し、バフ処理後電解研磨により仕上げた。

2・2 疲労試験および試験環境 疲労試験には容量98 kNの電気油圧式疲労試験機を使用し、試験は応力比 $R=-1$ 、大気中では繰返し速度 $f=10$ Hz、塩水中では $f=1$ Hzで行った。き裂長さの測定は、所定の繰返し数ごとに試験片表面のレプリカを採取することにより行い、試験後に走査形電子顕微鏡(SEM)により破面観察を行った。

試験に用いた環境は、大気中ならびに3%NaCl水溶液(pH=6.0、溶存酸素濃度6.8 ppm、以下、塩水と

Table 1 Chemical composition [wt.%] of materials

Material	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N	Fe
SUS329J4L	0.015	0.41	0.71	0.031	0.0002	0.21	6.71	25.60	3.06	0.15	Bal.
SUS304	0.05	0.46	1.33	0.031	0.003	0.39	8.21	18.25	0.28	0.08	Bal.

Table 2 Mechanical properties of materials

Material	0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$ MPa	Tensile strength σ_B MPa	Breaking strength on final area σ_T MPa	Elongation δ %	Reduction of area ϕ %
SUS329J4L	501	731	1625	38	77
SUS304	250	603	1766	63	80

Fig. 1 Specimen configuration for small cracks

Fig. 2 Crack initiation site in γ -phase ($\sigma_{\max}=350$ MPa, $n=1.5 \times 10^5$)

する)である。塩水はシリコンゴムパイプを用いて、水槽から30°C一定に保たされた恒温槽を経て、試験片に取付けたアクリル樹脂製腐食槽へポンプによって送り、循環させた。

2・3 応力拡大係数の評価 微小き裂の応力拡大係数の評価には、Newman-Rajuの解析結果⁽¹¹⁾を用いた。この評価の基礎となるアスペクト比(a/c , a :き裂深さ)の表面き裂半長 c に対する関係は、前報で報告した結果⁽¹⁰⁾を用いた。結果は大気中と塩水中とで差異が認められず、それぞれ以下のとおりである。

・SUS 329 J 4 L

$$c < 0.75 \text{ mm}, a/c = 0.826 - 0.190c + 0.127c^2$$

$$c \geq 0.75 \text{ mm}, a/c = 0.755$$

・SUS 304

$$c < 1.0 \text{ mm}, a/c = 0.965 - 0.482c + 0.219c^2$$

$$c \geq 1.0 \text{ mm}, a/c = 0.7$$

3. 実験結果および考察

3・1 SUS 329 J 4 Lにおける疲労き裂発生と初期成長挙動 前報⁽¹⁰⁾においては、発生直後の疲労き裂の成長とそれに及ぼす組織の影響について、必ずしも明りょうでなかった。そこで本研究では、発生直後のき裂の成長挙動と組織の関係について詳細な観察を行った。

3・1・1 大気中 SUS 329 J 4 Lの大気中におけるき裂発生は、 γ 相内のすべり帯から発生する場合と、

(a) Macroscopic view of crack

(b) Relationships between dc/dN and c

Fig. 3 Macroscopic view of crack initiated in γ -phase and relationships between dc/dN and c in room air for SUS 329 J 4 L

α 相内において発生する場合が確認された。なお、 α - γ 相境界からの発生は確認されなかった。 γ 相内のすべり帯から発生したき裂のレプリカ写真を図2に示す。このき裂は主き裂として成長し、試験片を破壊に導いた。写真は繰返し数 1.5×10^5 回のものであるが、試験開始後、繰返し数 3×10^4 回において γ 相内にすべり帯が発生し、その後の繰返しによって疲労き裂へと転化した。図3(a)および(b)に、それぞれ上記のき裂が数百 μm にまで成長した時点のき裂様相および表面における進展速度 dc/dN と表面き裂半長 c の関係を示す。き裂様相と dc/dN - c 関係に示した番号はそれぞれ対応している。図3より、き裂が γ 相で発生し、異なる相へ進展する際、相境界近傍で dc/dN が変動する [図3(b)における①, ②, ⑥, ⑦] とともに、

Fig. 4 Crack initiation site and early growth ($\sigma_{\max} = 350 \text{ MPa}$)

(a) Macroscopic view of crack

(b) Relationships between dc/dN and c

Fig. 5 Macroscopic view of crack initiated in α -phase and relationship between dc/dN and c in room air for SUS 329 J 4 L

き裂が細かく屈曲することが認められる。速度の変動は、 dc/dN - c 関係からも明らかなように、おおよそ 10^{-7} mm/cycle のオーダから 10^{-8} mm/cycle のオーダへと及んでいる。また、③, ④, ⑤のように、相境界以外の箇所においても dc/dN の低下が確認されたが、これは内部方向においてき裂前縁が相境界に達し、その影響によって表面における dc/dN が低下したものと考えられる。

次に、 α 相内において発生したき裂の発生点と初期進展様相を図4(a)および(b)に示す。 α 相からのき裂発生は極めて少なく、観察されたき裂寸法 $2c$ が $100 \mu\text{m}$ 以上の7本のき裂のうち、 α 相から発生したき裂はこの一例のみであった。図4(a)は繰返し数 3×10^4 回のもので、このき裂は周囲に γ 相が比較的少ない α 相内で発生し、その後の進展においてき裂は島状の γ 相を避けるように屈曲しつつ進展した。この様相の例を図4(b)の①に示す。図5(a)および(b)に、このき裂のその後の進展様相と約 $160 \mu\text{m}$ にまで成長した時点における dc/dN - c 関係を示す。図4(b)を含み、図中の番号はそれぞれ対応している。き裂は表面において約 $120 \mu\text{m}$ に達するまで α 相内を進展したが、図5(a)に示す②および③において γ 相を横切った。この α 相内の進展でも図5(b)に見られるような dc/dN の変動が認められた。これは γ 相を避けた屈曲を伴うき裂進展 [例えば図4(b)の①] と内部方向でのき裂前縁の相境界への到達による影響が、表面における速度変動を誘起したものと考えられる。また、ここでの dc/dN の変動については、図3(b)における γ 相から発生したき裂の速度変動と大きな相違は認められない。

3・1・2 塩水中 塩水中ではき裂は γ 相内のすべり帯から発生した。また、大気中で認められた α 相からのき裂発生は、塩水中においては観察した範囲内で確認されなかった。しかしながら、これをもって塩水中におけるき裂発生が、 γ 相からのみであるとは言いきれないように思われる。

Fig. 6 SEM micrograph of crack initiation site in 3% NaCl solution for SUS 329 J 4 L

図6に塩水中におけるき裂発生点近傍のSEM写真を示す。図6から、き裂発生点より半円状に成長した組織に強く依存した結晶学的き裂進展と思われる破面様相が認められる。この領域では擬へき開の占める割合が、それ以後の破面の一部擬へき開を含む延性的な粒内破壊と比べて高い。この領域の寸法は表面で102 μm 、深さ方向で52 μm 、アスペクト比は1.02であり、最深点の K 値は約2.84 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ である。なお、このき裂は試験片端部付近より発生したので、微小き裂領域の進展特性を測定できなかった。

図7に異なる試験片で得られた塩水中におけるき裂の発生点の様相を示す。き裂は γ 相内の複数のすべり帯の一つから発生した。図8(a)および(b)に、図7のき裂のその後の進展様相と dc/dN - c 関係を示す。

Fig.7 Crack initiation site in 3%NaCl solution for SUS 329 J 4 L ($\sigma_{\text{max}}=350 \text{ MPa}$, $n=3 \times 10^4$)

(a) Macroscopic view of crack

(b) Relationships between dc/dN and c

Fig.8 Macroscopic view of crack and relationships between dc/dN and c in 3%NaCl solution for SUS 329 J 4 L

図中の番号はそれぞれ対応している。塩水中の結果においても、大気中と同様に、相境界近傍で dc/dN の変動が認められた。 dc/dN - c 関係における①, ③, ④が、異なる相を横切る際の速度低下の例である。しかし速度の低下は、 dc/dN - c 関係からも明らかなように大気中よりも小さい。また、大気中と同様に同一相内における進展速度の変動が認められる(番号②)が、これも内部方向における相の変化が表面における速度の低下を誘起したものと考えられる。さらに、図3(b)の大気中における結果と比較して、塩水中における dc/dN は明らかに高く、き裂の初期成長過程に及ぼす環境の影響が認められる。

3.2 SUS 304 における疲労き裂発生と初期成長挙動

3.2.1 大気中 SUS 304の大気中における試験では、 $\sigma_{\text{max}}=200 \text{ MPa}$ においてき裂の発生が確認されたが、き裂は $2c \approx 100 \mu\text{m}$ まで成長した時点で停留した。このときのき裂様相を図9(a)に示す。その後、応力を220 MPaに上昇させたところ、図9(b)に示すようにき裂は再び成長し始めた。

図10にき裂の発生点付近の破面写真を示す。表面での観察結果も含めて、き裂は応力軸に対して傾斜して発生しており、すべりに起因したものと考えられる。破面様相もすべりの痕跡を示している。その後の進展における破面はおおむね延性的な粒内破壊である。

図11(a)および(b)にき裂様相と dc/dN - c 関係を

(a) View of nonpropagating crack at 200 MPa (b) Regrowth of crack at 220 MPa

Fig.9 Macroscopic views of crack for SUS 304

Fig.10 SEM micrograph of crack initiation site in room air for SUS 304

示す。図中の番号はそれぞれ対応している。 dc/dN - c 関係における①および②は dc/dN が低下した点を示しており、このときいずれもき裂先端が粒界付近にあることがわかる。先に述べたように、き裂は①、②の dc/dN の低下後わずかに成長し、③および④において停留した。応力を220 MPaに上昇させると、き裂は再び進展を開始し破断に至った。

3・2・2 塩水中 塩水中において、き裂はオーステナイト粒の粒界から発生した。このき裂は最終的に試験片の破断を導いた。き裂の発生箇所について、ここでは粒界からであったが、前報では⁽¹⁰⁾ 腐食ピットからであり、常に同じ箇所から発生するわけではないようである。図12にき裂の発生点近傍における様相を示す。

図13(a)および(b)は、それぞれ図12で示したき

裂のその後の進展様相と dc/dN - c 関係である。塩水中において dc/dN の変動はほとんど観察されず、き裂長さの増加に伴ってほぼ単調に増加している。また、 γ 粒界をき裂が進展する際も dc/dN の低下はほとんど認められなかった。それは、図13(a)におけるき裂様相において、き裂の細かな屈曲がほとんど認められないことから推定される。一方、図11(b)に示す大気中における dc/dN と比較すると、塩水中では明らかに高い速度を示しており、発生直後のき裂の初期成長過程に及ぼす腐食環境の影響が明らかである。

(a) Macroscopic view of crack

(b) Relationships between dc/dN and c

Fig. 13 Macroscopic view of crack and relationships between dc/dN and c in 3%NaCl solution for SUS 304

(a) Macroscopic view of crack

(b) Relationships between dc/dN and c

Fig. 11 Macroscopic view of crack and relationships between dc/dN and c in room air for SUS 304

Fig. 12 Crack initiation site in 3%NaCl solution for SUS 304 ($\sigma_{\max}=210$ MPa, $n=1.3 \times 10^4$)

Fig. 14 da/dN - ΔK relationships for small cracks in SUS 329 J 4 L

3・3 微小き裂と大きき裂の進展特性の比較

3・3・1 SUS 329 J 4 L 大気中および塩水中における SUS 329 J 4 L の発生直後の微小き裂の da/dN - ΔK 関係を図 14 に示す。微小き裂の成長を評価するに当たって応力拡大係数 K を用いることには、適用限界き裂寸法等の制約があるが⁽¹²⁾、ここでは大きき裂との比較のために応力拡大係数幅 ΔK を用いて結果の解析を行った。また、図 14 には前報での大きき裂および微小き裂における結果の一部⁽¹⁰⁾ を比較のために併記した。なお、微小き裂の疲労試験は $R=-1$ で行われているので、ここでは $\Delta K=K_{max}$ として整理している。大気中および塩水中における微小き裂の da/dN - ΔK 関係は、両環境ともき裂長さの増加に伴って大きき裂の da/dN - ΔK_{eff} 関係に漸近し、一致している。それに対してき裂長さが短い領域では、微小き裂の da/dN - ΔK 関係は、大きき裂の da/dN - ΔK_{eff} 関係よりも高速度側に位置している。また、この領域における大気中の結果に注目すると、 γ 相から発生したき裂のき裂進展(●印)が、 α 相から発生したき裂の進展(▼印)と比べてやや高速度側にあることがわかる。この点について他の γ 相から発生したき裂について同様な整理を行ったところ(□印)、 α 相から発生したき裂とほぼ同様の結果が得られた。したがって、上記の相違は微小き裂の進展に見られるばらつきと考えられる。一方、塩水中における da/dN (▲印)は、大気中よりも明らかに高速度側に位置しており、環境の影響が明らかである。

3・3・2 SUS304 SUS304の微小き裂の da/dN -

Fig. 15 da/dN - ΔK relationships for small cracks in SUS 304

ΔK 関係を図 15 に示す。前述の SUS 329 J 4 L の場合と同様に、図 15 には比較のため前報の結果⁽¹⁰⁾ を一部併記した。大気中および塩水中における同一応力下 ($\sigma_{max}=200$ MPa) の結果の比較(●印および○印)では、塩水中の da/dN は大気中より数倍程度加速し、微小き裂の進展挙動に及ぼす環境の影響が認められる。なお、▲印における $\Delta K=2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 付近のき裂進展速度の低下は、図 11 に示した da/dN - c 関係におけるき裂の停留に伴うものである。また、前報では⁽¹⁰⁾、微小き裂の da/dN - ΔK 関係に応力レベル依存性が認められ、大きき裂の da/dN - ΔK_{eff} 関係とは一致しなかった。

3・4 微視組織的微小き裂領域における環境効果

上述してきた結果において見られるように、両ステンレス鋼の発生直後のき裂進展特性は、微視組織の影響を受けて変動した。ここでの変動の大きな原因は、SUS 329 J 4 L においては組織の相変化であり、SUS 304 では γ 粒界である。き裂は、相変化に対しては微視的組織構造の違いの影響を、粒界においては結晶粒の方位等の影響を受け、き裂進展速度の一時的低下が引き起こされた。こうした微視組織の影響を受けやすい寸法領域における微小き裂を、一般に微視組織的微小き裂(Microstructurally small crack)と呼ぶが⁽¹³⁾、本研究の結果は、この領域において明らかに環境効果が存在することを示している。一方、大きき裂における環境効果は、両ステンレス鋼において高 ΔK 領域での da/dN の若干の加速を除いて、低 ΔK 領域で

Fig. 16 Schematic illustration of da/dN - ΔK relationships for small cracks

は明りょうではなかった⁽¹⁰⁾。このような結果(特に SUS 329 J 4 L)に基づいて、微小き裂の $da/dN-\Delta K$ 関係の模式図を図 16 に示す。微視組織的微小き裂の領域において、微小き裂の $da/dN-\Delta K$ 関係は、大きき裂の $da/dN-\Delta K_{eff}$ 関係よりも高速度側に位置するとともに、塩水中における微小き裂の da/dN [図中(1)の部分] は、大気中のそれ [図中(2)の部分] と比べて高くなり、環境の影響が現れる。その後、き裂長さの増加に伴い大きき裂の $da/dN-\Delta K_{eff}$ 関係に漸近し、一致する。微小き裂の $da/dN-\Delta K$ 関係が大きき裂の $da/dN-\Delta K_{eff}$ 関係と一致する領域は、力学的微小き裂 (Mechanically small crack) の範囲と考えられる⁽¹³⁾。また、微視組織的微小き裂の領域における塩水中でのき裂進展の加速の原因は、SUS 329 J 4 L では α 相の水素脆化⁽⁵⁾ に起因していると考えられ、この脆化した α 相をき裂が通過する際の速度上昇が、環境効果として現れたと推定される。この結果、破面は、図 6 ならびに前報においても述べたように⁽¹⁰⁾、き裂発生点周辺において擬へき開を含む脆性的な様相を呈した。一方、き裂が大きくなるに従い、微視組織の影響は局所的なものから全体的なものへと平均化され、相対的にき裂進展に及ぼす効果も小さくなると予想される。さらに、塩水中において、き裂進展速度の変動が小さくなるのは、微小き裂が相境界や粒界でちゅうちょしなくなることに起因している。その原因として、SUS 329 J 4 L では上記の α 相の脆化、SUS 304 では加工誘起マルテンサイトの水素脆化が考えられる⁽⁵⁾。こうした破壊機構が、発生直後のき裂進展における環境効果の原因と推定される。

4. 結 言

オーステナイト・フェライト二相ステンレス鋼 SUS 329 J 4 L およびオーステナイトステンレス鋼 SUS 304 について、大気中および 3%NaCl 水溶液中においてき裂発生ならびに微小き裂成長挙動を微視組織との関連で調べ、以下の結果を得た。

(1) SUS 329 J 4 L の大気中におけるき裂は、 γ 相内のすべり帯から発生する場合と、 α 相内において発生する場合とが確認された。 α - γ 相境界からの発生については確認されなかった。き裂の初期成長過程において、き裂が異なる相に進展する際、相境界近傍で進展速度が低下した。

(2) SUS 329 J 4 L の 3%NaCl 水溶液中におい

て、き裂は γ 相内のすべり帯から発生し、観察した範囲内で α 相からのき裂発生は認められなかった。3% NaCl 水溶液中の進展速度は大気中に比べて明らかに加速しており、発生直後の初期成長過程に及ぼす腐食環境の影響が確認された。

(3) SUS 329 J 4 L の 3%NaCl 水溶液中におけるき裂発生点において、組織に強く依存した結晶学的き裂進展と思われる破面様相が認められた。この領域では擬へき開の占める割合が高かった。

(4) SUS 304 の大気中におけるき裂発生はすべりによるものであった。き裂の初期成長過程における進展速度の変動は、き裂先端が粒界付近にあるときに生じた。一方、SUS 304 の塩水中におけるき裂は粒界より発生した。塩水中における進展速度の変動は比較的小さく、大気中と比較して進展速度は明らかに高速度側にあり、SUS 304 の場合も発生直後のき裂の初期成長過程に及ぼす腐食環境の影響が認められた。

(5) SUS 329 J 4 L の大気中および塩水中における微小き裂の $da/dN-\Delta K$ 関係は、発生直後において大きき裂の $da/dN-\Delta K_{eff}$ 関係よりも高速度側に位置した。この領域では塩水中のき裂進展速度は大気中よりも明らかに高速度であった。その後、微小き裂の $da/dN-\Delta K$ 関係は、き裂長さの増加に伴って両環境とも大きき裂の $da/dN-\Delta K_{eff}$ 関係へ漸近し、一致した。

本研究を行うにあたり、当時岐阜大学学生・榎原直樹君 [現：愛知電機(株)勤務] の協力を得た。また、材料は大同特殊鋼(株)より提供していただいた。ここに記して謝意を表する。

文 献

- (1) 荻山博之・ほか 3 名, 材料, 36-401(1987), 129-134.
- (2) 荻山博之・ほか 3 名, 材料, 33-371(1984), 1059-1064.
- (3) Amzallag, C., ほか 2 名, *ASTM Spec. Tech. Publ.*, 642 (1978), 117-132.
- (4) Marrow, T. J. and King, J. E., *Fatigue Fract. Engng Mater. Struct.*, 17-7(1994), 761-771.
- (5) 駒井謙治郎・入船佳津一, 材料, 36-409(1987), 1104-1109.
- (6) 荻山博之・ほか 3 名, 材料, 28-307(1979), 312-318.
- (7) 深浦健三・ほか 2 名, 材料, 35-393(1986), 610-616.
- (8) 小川武史・ほか 2 名, 機論, 56-524, A(1990), 752-758.
- (9) Moskovitz, J. A. and Pelloux, R. M., *ASTM Spec. Tech. Publ.*, 642(1978), 133-154.
- (10) 中島正貴・ほか 2 名, 機論, 63-607, A(1997), 487-492.
- (11) Newman, J. C., Jr, *ASTM Spec. Tech. Publ.*, 687(1979), 16-42.
- (12) 戸梶恵郎・ほか 2 名, 材料, 35-391(1986), 394-400.
- (13) 例えば, 田中啓介, 材料, 33-371(1984), 961-972.