

論 文

13Ni-15Co-10Mo 系マルエージ鋼の低温時効による水素脆化感受性の増加

河部義邦*・深町正利*²・宗木政一*³・高橋順次*³

Increased Susceptibility of 13Ni-15Co-10Mo Maraging Steel to Hydrogen Embrittlement by Aging at Lower Temperatures

Yoshikuni KAWABE, Masatoshi FUKAMACHI, Seiichi MUNEKI, and Junji TAKAHASHI

Synopsis:

The effect of aging condition on susceptibility to hydrogen embrittlement (SHE) has been investigated by means of tensile tests in vacuum and hydrogen gas for 13Ni-15Co-10Mo maraging steel. The SHE was correlated with the microstructural change as a result of aging. Tensile properties in vacuum were dependent upon the strength level alone, while those in hydrogen were dependent upon both the strength level and aged structure. When aged at temperatures below 475°C and the precipitates were smaller than 40Å, the SHE increased greatly. The increased SHE was considerably reduced by the introduction of small amounts of the precipitates larger than 40Å. Therefore, the abrupt decrease in SHE during aging is considered to be consistent with the microstructure containing a critical amount of the precipitates larger than 40Å. The major increase in SHE in the low-temperature-aging condition may be associated with the accelerated transport of hydrogen by dislocation and the increased adsorption of hydrogen at the metal surface.

1. 緒 言

高強度鋼の水素脆化感受性は強度水準が上昇すると大きくなる¹⁾。しかし、マルエージ鋼の低温側で時効した不完全時効状態は最高時効状態[†]より強度が低いにもかかわらず水素脆化感受性が著しく増加する現象がある²⁾³⁾。著者らは前報⁴⁾で 13Ni-15Co-10Mo 系鋼の水素脆化感受性と時効条件との関係を検討し、1) 主として、475°C 以下の温度の不完全時効状態に時効したとき水素脆化感受性が増加し、2) しかし、これらの時効温度でも最高時効状態まで時効すると水素脆化感受性は低下し、3) また、500°C 以上の時効温度では不完全時効状態でも水素脆化感受性は増加しない、ことを明らかにした。

これと定性的には同じ現象が 18Ni 系マルエージ鋼においてすでに見出されている⁵⁾。この現象は低温側と高温側で時効過程が異なり⁶⁾、低温側時効によつて

Mo rich zone などの低温相が整合析出物として析出するとき水素脆化感受性が増加すると従来説明されてきた^{5)~7)}。

しかし、最近、徳永⁸⁾らにより 18Ni 系マルエージ鋼の時効過程は時効温度によらず本質的には同一であるという考えが提示された。また著者⁹⁾も 13Ni-15Co-10Mo 系鋼の時効過程を電顕を用いて検討し、いずれの時効温度においても析出過程は 2 段階で進行することを確かめた。したがって、従来の説明のように低温相のみが析出している時効条件下で水素脆化感受性が高くなるという考えに無理があることがわかった。そこで、本研究はこれまでの実験結果を総合的に判断し、また補充実験を行い、時効によつて水素脆化感受性が急変する境界がどのような組織変化と対応するのか、さらに水素脆化が起こるどの過程の変化により低温時効で感受性が増加するかを検討した。

2. 試料および実験方法

供試材の化学組成を Table 1 に示した。A 鋼は 3.1 と 3.2 節、B 鋼は 3.4 節の実験に用いた。これらの供

† 時効過程はいずれの時効温度でも不完全→最高→過時効と進行する。時効温度にかかわらず、それぞれの状態を不完全時効、最高時効、過時効状態と呼ぶ。

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 9 月 5 日受付 (Received Sep. 5, 1983)

* 金属材料技術研究所筑波支所 工博 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Sakuramura Niihari-gun Ibaraki pref. 305)

*² 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

*³ 金属材料技術研究所筑波支所 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals)

Table 1. Chemical composition of steels used (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Mo	Al	Ti	N	O
A	0.003	0.005	0.002	0.002	0.003	12.85	14.98	9.89	0.039	0.20	0.0023	0.0015
B	0.003	0.009	0.011	0.003	<0.005	12.93	15.08	9.96	0.073	0.27	—	—

Table 2. Aging conditions for various aged structures.

425°C-5 h
525°C-2 min+425°C-5 h
425°C-5 h+525°C-2 min
525°C-2 min
525°C-5 min
500°C-13 min
500°C-4 h
500°C-4 h+425°C-5 h

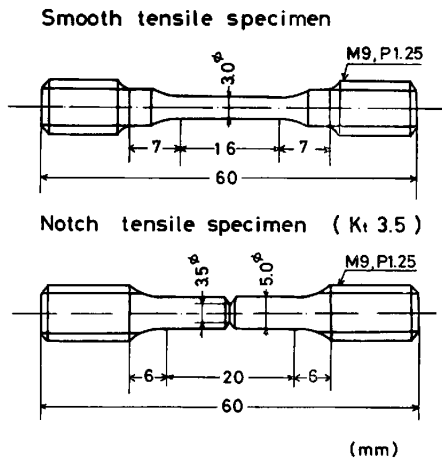


Fig. 1. Dimension of test specimens.

試材は高周波真空溶解で 17.5 kg 鋼塊に溶製し、1200°C で 24 h 均質化後、30 mm 角材に熱間圧延し、さらにその素材を 1250°C で溶体化処理してその冷却過程で 8 回のパスにより 11 mm 角材とし、920°C で圧延を終了して直ちに水中に焼入れた。この加工熱処理により、残留析出物のない状態で A 鋼は前オーステナイト (γ) 粒径 13 μm , B 鋼は 8 と 12 μm の微細粒組織に調整した。

この加工熱処理材より、Fig. 1 に示す平滑および切り欠き引張試験片を作成した。なお、平滑引張試験片は引張軸と平行な方向に 04 番エメリー紙で平行部表面を研磨した。その後、Table 2 に示す条件で時効処理を施した。

425°C-5h 時効は不完全時効状態で水素脆化感受性の高い組織の代表として選び、その前後に 525°C-2 min 時効を組み合わせた。500°C-4h 時効は最高時効状態で水素脆化感受性の低い組織の代表として選び、500°C と 525°C での短時間時効は強度水準の影響を検討するため行つた。また、500°C-4h と 425°C-5h を組み合わせた時効も施した。これらの時効は、脱水素処理を兼ねる

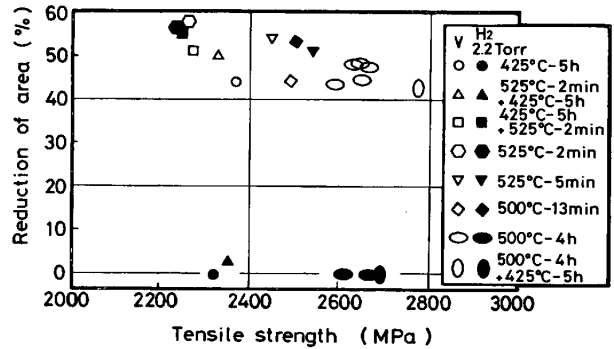


Fig. 2. Relationship between tensile strength and reduction of area in vacuum and hydrogen. Specimens are aged in various conditions.

ため 5×10^{-5} Torr 以下の真空中で行つた。

引張試験は真空容器を備えたインストロン型試験機を用いて、すべて室温で試験した。まず真空容器内を 5×10^{-4} Torr 以下の真空にした後、所定圧の超高純度水素ガスを導入し、直ちに 0.1 mm/min のクロスヘッド速度で負荷した。

3. 実験結果および考察

3.1 平滑引張性質

平滑引張試験は真空と 2.2 Torr 水素ガスの 2 環境中で行い、すべての時効材について引張強さと絞りとの関係を Fig. 2 に示した。

真空中では、時効処理のいかんにかかわらず絞りは強度水準の上昇に伴いゆるやかに減少する。すでに述べたように、時効は真空中で実施したので、試験片中の残留水素量は非常に少なく、分析限界 (不活性ガス融解法) の 0.05 ppm 以下である。また、真空中試験は環境からも水素の供給がない状況下で行われる。したがって、真空中試験の結果は水素が試験片内部および環境中になく限り時効組織による脆化は起こらないこと、または脆化が起こつたとしても平滑引張試験では検出できないことを意味している。

一方、2.2 Torr 水素ガス中では、425°C-5h, 525°C-2 min+425°C-5 h, 500°C-4 h, 500°C-4 h+425°C-5 h の 4 時効材の絞りが大きく低下し、ほぼ 0% になる。この結果から、425°C-5 h 時効材と 525°C-2 min+425°C-5 h 時効材は強度水準を考慮しても水素脆化感受性が著しく高いことがわかる。しかし、上記 4 種類の時効材

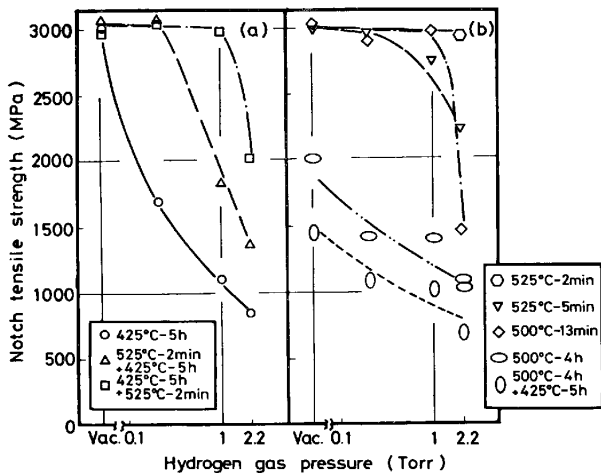


Fig. 3. Effect of hydrogen gas pressure on notch tensile strength for specimens aged in various conditions.

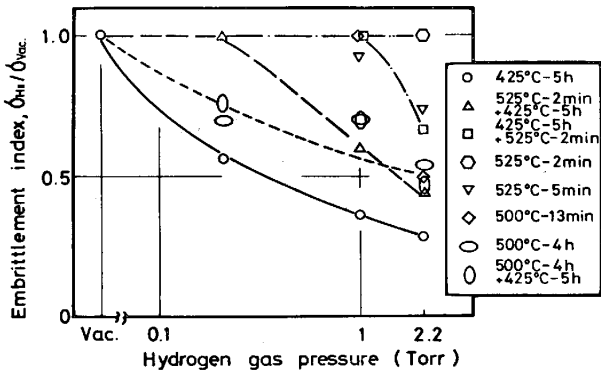


Fig. 4. Effect of hydrogen gas pressure on embrittlement index for specimens aged in various conditions.

は絞り率が零%という下限値に一気に低下してしまうので、時効処理の違いによる脆化度の大きさを比較できない。すなわち、1) 425°C-5h 時効材と 525°C-2min+425°C-5h 時効材とでは、いずれの方が水素脆化感受性が高いか、2) 500°C-4h+425°C-5h 時効材は 500°C-4h 時効材よりも水素脆化感受性が高いのか。これらの点を明らかにするため、次に切り欠き引張試験を実施した。

3.2 切り欠き引張強さ

切り欠き引張試験は真空と 0.2~2.2 Torr 水素ガス環境中で行い、すべての時効材の切り欠き引張強さと水素ガス圧との関係を Fig. 3 に示した。また、Fig. 4 は水素ガス中強度と真空中強度との比をとり、これを水素脆化指数として表示したものである。

まず、425°C-5h 処理とその前後に 525°C-2min 処理を組み合わせた 3 時効材については、真空中の切り欠き引張強さはほとんど変わらないが、425°C-5h > 525

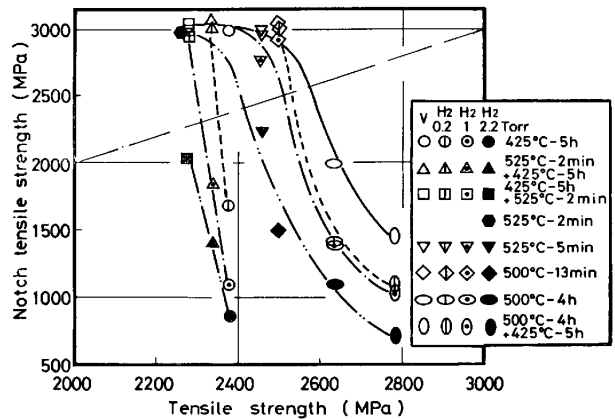


Fig. 5. Relationships between tensile strength and notch tensile strength in vacuum and hydrogen. Specimens are aged in various conditions.

°C-2 min+425°C-5h > 425°C-5h + 525°C-2min 時効材の順に水素脆化感受性は高くなる (Fig. 3 (a)). また、500°C-4h 処理とその後 425°C-5h 処理を施した 2 時効材では、切り欠き引張強さは水素ガス圧の上昇に伴いほぼ真空中の強さに比例して低下し (Fig. 3(b)), そのため Fig. 4 に示すように水素脆化指数で評価すると両時効材の水素脆化感受性に違いが認められない。

Fig. 5 は、すべての時効材の切り欠き引張強さを引張強さとの関係として表したものである。真空中の切り欠き引張強さは、引張強さ 2600 MPa を境として切り欠き強化から切り欠き弱化に変わる単調な変化を示す。このように真空中では、切り欠き引張強さでも時効組織による脆化は検出されず、強度水準のみに依存して変化することがわかる。この挙動が水素ガス環境中では 2 つのグループにわけられ、水素脆化に対する感受性は強度水準のみならず、時効組織にも支配されることが明りように示されている。すなわち、第 1 のグループは強度水準 2400 MPa 以上を示す試料で真空中の曲線とほぼ平行に低下している。また、第 2 のグループはそれより低強度側で狭い強度範囲で水素ガスにより急速に脆化している。このようにわずかな組織変化によつて水素脆化感受性が大きく変化することを示す。

結局、平滑および切り欠き引張試験から、次のことが明らかにされた。

1) 425°C-5h 時効の前後に 525°C-2min 時効を施すと、425°C-5h 単独時効の場合に比べ、強度はあまり変わらないが水素脆化感受性は低下する。

2) 500°C-4h 時効後に 425°C-5h 時効を施すと、500°C-4h 単独時効の場合に比べ、強度は若干上昇するが水素脆化感受性は変わらない。

最後に、2.2 Torr 水素ガス中での切り欠き引張試験

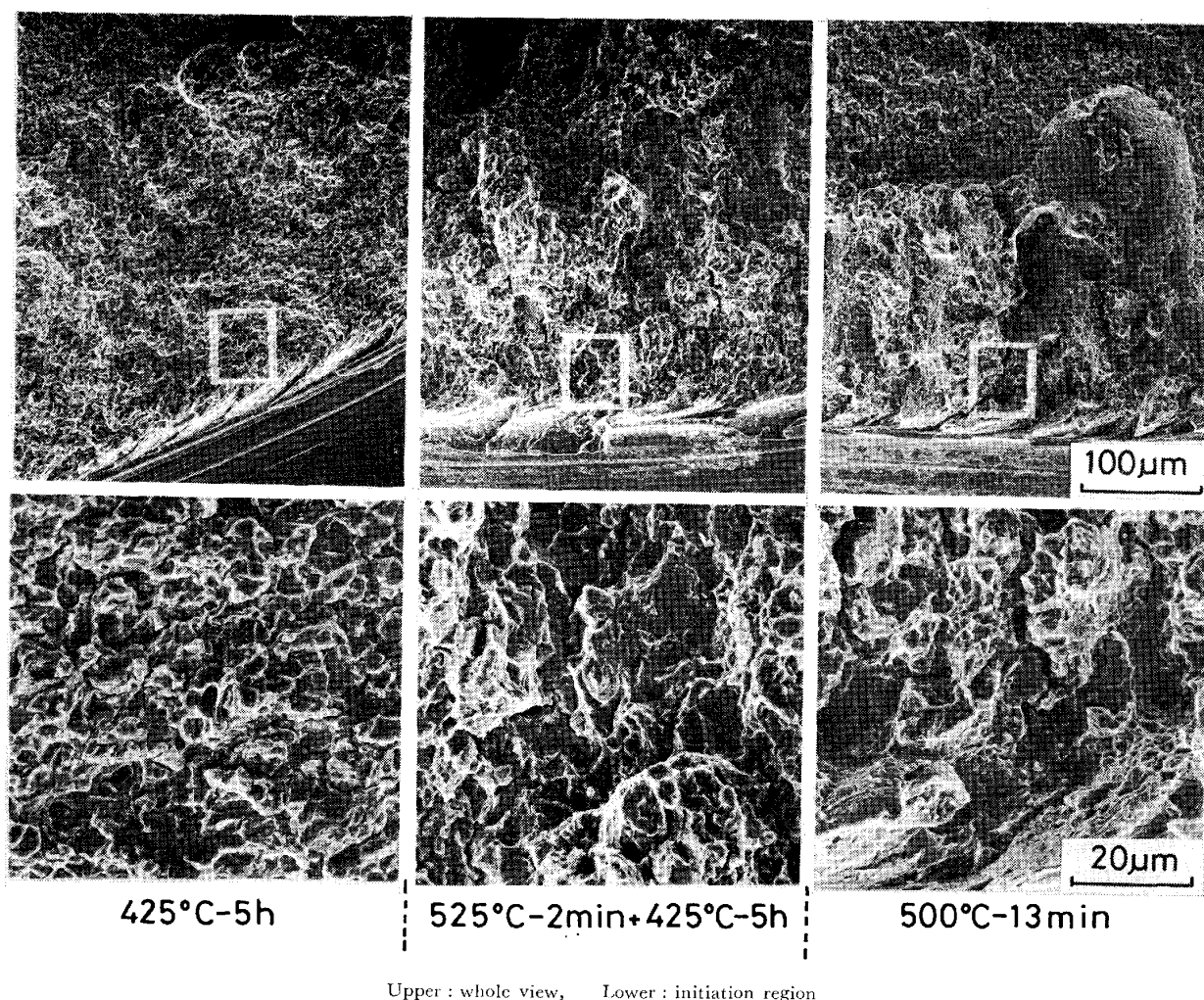


Photo. 1. Fracture surfaces of notch tensile specimens tested in 2.2 Torr hydrogen.

片破断面の代表例を Photo. 1 に示した。いずれの時効材でも、切り欠き底から水素脆化き裂が発生、伝播した後、急速破断を起こしている。その水素脆化き裂部の破壊様式は、下段に示すようにディンプルまたは粒界破壊である。

3.3 時効組織と水素脆化感受性との関係

Fig. 5 から明らかなように、水素脆化に対する感受性は強度水準が上昇する過程で急激に変化する。その段階では粒界などへの析出物の優先析出、また粒界へ偏析した不純元素が化合物として析出することを示す観察例はなく、そのため粒界など界面強度の不連続変化が起こるとは考えられない。これらを根拠として、前報⁴⁾では水素脆化感受性の急激な変化が時効組織の変化に起因することを推察した。

そこで、ここでは著者らがすでに報告⁹⁾した時効組織の観察結果を再載し、前節で示した実験結果を時効組織の観点からどのように説明できるかを検討する。

Fig. 6 は、時効硬化曲線、組織観察した時効条件お

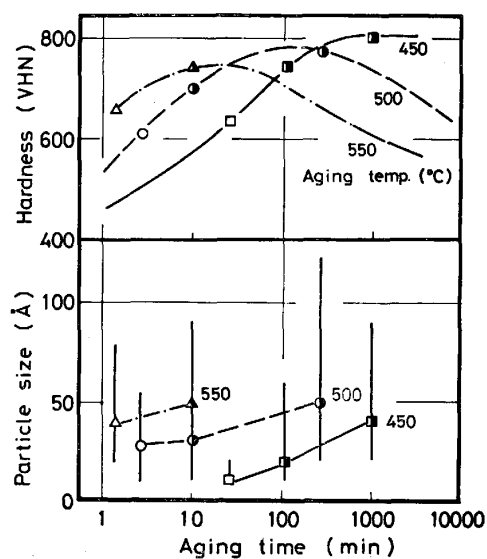


Fig. 6. Effect of aging time on hardness and particle size at three aging temperatures.

よび析出物の種類と大きさを表したものである。この図において白い中抜き記号は Ni_3Mo のみ、半黒記号は

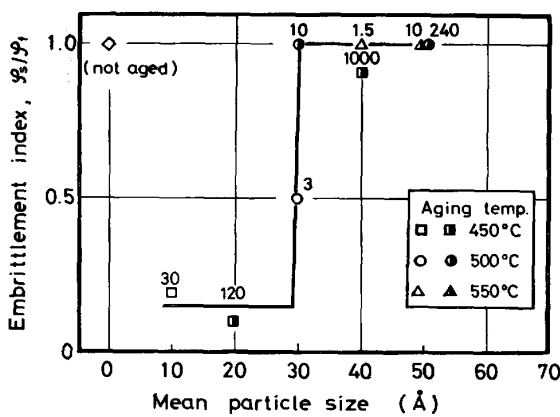


Fig. 7. Relationship between mean particle size and embrittlement index for specimens aged at three temperatures. Aging time (min) is shown on the upside of the symbols.

Ni_3Mo と Fe_2Mo が共存していることを表す。また、析出物の大きさについては縦棒でばらつき範囲を、記号位置で平均値を表した。

この図より、本鋼の時効析出過程はいずれの時効温度においても最初 Ni_3Mo が析出し、その後 Fe_2Mo が析出する 2 段階過程で進行することが示されている。また、析出物の大きさは時効温度の上昇と時効時間の増加に伴い単調に増加すること、また時効温度 450°C では析出物が著しく微細であることが示されている。

Fig. 7 は、大気中で歪み速度を変えた試験によつて検出した水素脆化指数を析出物の平均寸法との関係として図示したものである。この図から明らかなように、低温時効による水素脆化は析出物が微細のとき現れ、時効が進行して析出物の平均寸法が $30\sim 40\text{Å}$ の臨界寸法以上に成長すると急激に低下すること、またその脆化は析出物の種類によらず大きさのみに依存することが示されている。

さて、これらの結果に基づいて本実験結果を考察してみよう。Fig. 6 は時効温度 525°C での析出物を実測していないが、その平均寸法は 500°C と 550°C のデータの間位置すると考えて間違いないであろう。したがって、 $425^\circ\text{C}-5\text{h}$ 時効の前後に $525^\circ\text{C}-2\text{min}$ 時効を施すことは、臨界寸法を超える析出物が共存する組織に調整したことになる。しかも、 $425^\circ\text{C}-5\text{h}$ 時効後に $525^\circ\text{C}-2\text{min}$ 時効を行う場合は、一部の微細析出物の復元も起こり、強度も低下する。そして、これらの時効材はいずれも $425^\circ\text{C}-5\text{h}$ 単独時効材よりも水素脆化感受性が低い。

一方、 $500^\circ\text{C}-4\text{h}$ 時効後に $425^\circ\text{C}-5\text{h}$ 時効を行うことは、臨界寸法以上の析出物が多量析出している中に微

細析出物が共存する組織に調整したことになる⁸⁾¹⁰⁾。この組織の水素脆化感受性は $500^\circ\text{C}-4\text{h}$ 単独時効材のそれと変わらない。

以上の結果から、次のような説明ができる。微細析出物が析出している組織中に臨界寸法以上の析出物が含まれると水素脆化感受性の低下が始まり、その体積率が一定量に達すると脆化感受性は低い一定状態に落ち着き、それより時効が進行すると強度水準のみによつて脆化の程度が規制される。この説明に基づき、時効の進行に伴い水素脆化感受性の急激な変化が起こるのは臨界寸法以上の析出物が一定体積率を占める組織に対応するといえよう。また、 500°C 以上で時効したとき不完全時効状態でも脆化が起こらないのは、析出物の大きさがすでに臨界寸法を超えているからであろう。

このように考えると、組織変化の内容についてより具体的なイメージを描くことができ、また本実験結果を Fig. 7 と矛盾なく説明できる。

3.4 水素脆化機構の検討

次に、低温時効で水素脆化感受性が増加するのは、水素脆化のどの過程が主として変わることに起因するのか、その点を検討した。

低温時効では析出物が微細で整合析出物として存在し、そのため析出物せん断型の変形が起こり、水素脆化感受性が増加するという考えが一般に受け入れられている。そして、組織、変形挙動と脆化を結ぶ機構¹⁶⁾として次の 4 つの説明がなされている。

- 1) 粒界などでの応力集中の増加¹¹⁾¹²⁾
- 2) トラップによる水素量の増加¹³⁾
- 3) 転位による水素輸送速度の増加¹⁴⁾¹⁵⁾
- 4) 表面よりの水素吸収能の増加¹⁴⁾

本報でも示したように、脱水素処理後真空中で試験した場合低温時効による脆化が認められないので、1) の機構のみによらないことは明白である。次に、一定条件下で水素チャージを行うと整合析出物のある場合は水素吸収量のピークが認められることから、2) の機構が重要であるとの指摘¹³⁾がある。しかし、本実験のように脱水素した後水素ガス中で試験した場合にも、低温時効により顕著な脆化が認められる。このように、内部水素と環境水素のいずれの場合も低温時効により脆化が起こるので、2) の機構が水素脆化に対して基本的に不可欠な因子であるとは考えられない。

ここで、3) と 4) の因子の役割を検討するため、次のような実験を行った。

Fig. 8 は、前 r 粒径 8 と $12\mu\text{m}$ の試料について、 $425^\circ\text{C}-5\text{h}$ 時効後 (不完全時効材) 大気および真空中で

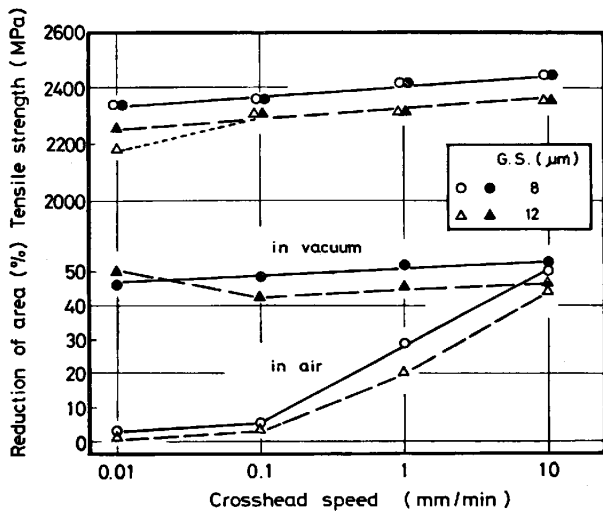


Fig. 8. Effect of crosshead speed on tensile properties in vacuum and air. Specimens are aged at 425°C for 5h.

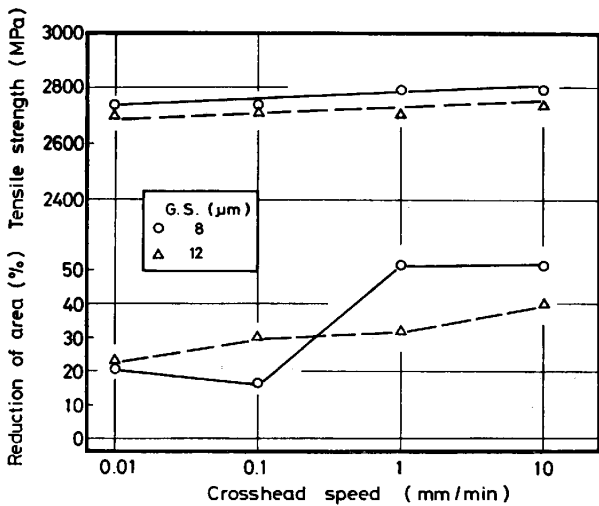


Fig. 9. Effect of crosshead speed on tensile properties in air. Specimens are aged at 500°C for 500 min.

平滑引張性質の歪み速度依存性を調べたものである。引張強さは試験環境にほとんど依存しない。それに対して絞りは、真空中では歪み速度に依存しないが、大気中では歪み速度の低下に伴い大きく減少する。しかも、結晶粒径による違いが明りように現れている。

Fig. 9 は、500°C-500 min 時効材 (最高時効材) の大気中の試験結果である。ここで注目されるのは、425°C-5 h 時効材に比べて絞りの歪み速度依存性が小さいことである。また、各条件下で1本ずつしか試験していないが、細粒試料では絞り値がばらついている。著者らは、別の報告¹⁷⁾で細粒材のほうが粗粒材よりも絞りがばらつくこと、これは脱水素後の残留水素に起因することを示した。そこで、細粒材の絞りのばらつきと試験環境

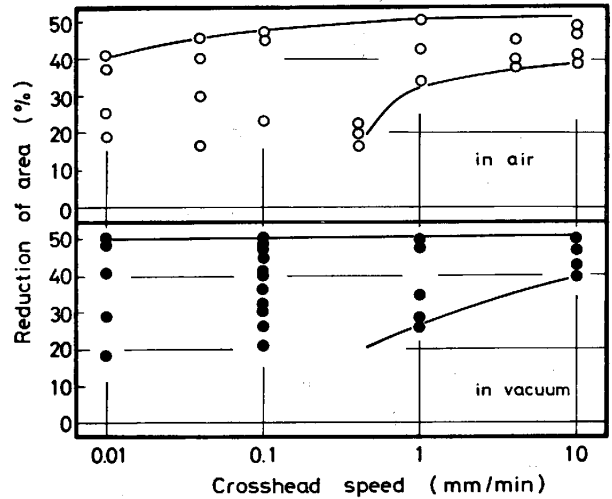


Fig. 10. Effect of crosshead speed on distribution in reduction of area in vacuum and air. Specimens are aged at 500°C for 500 min.

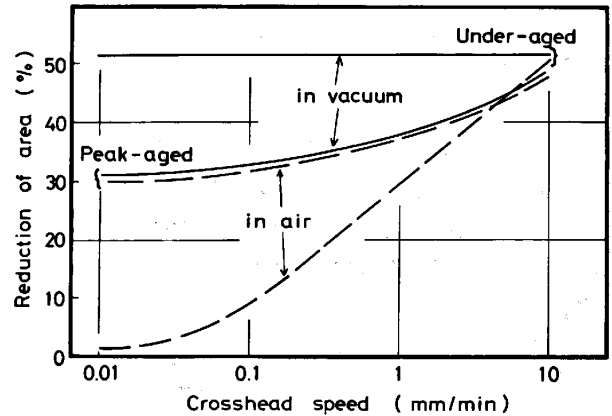


Fig. 11. Schematic representation showing the effects of aging condition and testing environment on crosshead speed dependence of reduction of area.

の影響を把握するため、多数の試験片を用いて絞りの歪み速度依存性を調べ、その結果を Fig. 10 に示した。この図から明らかなように、本時効材の絞りは試験環境には依存しない。そして、両環境中とも歪み速度の低下に伴い絞りの上限値は変わらないが下限値は減少し、ばらつき幅は大きくなる。

Fig. 11 は、時効組織と試験環境の影響を比較するため、細粒材について絞りの歪み速度依存性を一括して図示したものである。なお、かなりのばらつきを示す最高時効材については、平均値で表した。前報¹⁷⁾でも指摘したように、室温近傍の試験において絞りが歪み速度に依存するのは水素脆化が原因である¹⁸⁾。そのため、歪み速度依存性が大きいことは水素脆化感受性が高いことを意味すると考えて間違いはない。

真空中試験で水素脆化感受性が検出されるのは、脱水

素処理後に残存する微量の水素によつて脆化が起ることを示している。そして、微量水素による脆化は、不完全時効材よりも最高時効材の方が感受性が高いことを示している。ところが大気中では、この感受性の順序が完全に逆転する。このことは、最高時効材よりも不完全時効材において大気という一定環境から割れが生じるに必要な水素量が破壊起点部により迅速に運ばれることを意味している。この脆化に必要な水素量について考察できるデータはないが、強度水準を考慮すると、不完全時効材の方が少量の水素濃度で割れるとは考えにくい。したがつて、上記の結果は不完全時効材の方が最高時効材よりも単位時間当たり多量の水素が破壊起点部に運搬されることを示唆する。ただし、多量の水素が運搬される現象が、表面での水素吸収能の増加によるのか、または変形に助長された拡散速度の増加によるのかは本実験では明らかにすることはできない。単に、3)と4)の機構が重要であることを強調できる実験結果にすぎない。

しかしながら、3)と4)の機構は析出物せん断型変形が起ることを前提としているので、1)の応力集中増加機能の寄与は当然考慮されねばならない。最初、1)の主因説を否定したのは1)のみの機構で脆化が起らないことを指摘したもので、水素と共存する状況下では水素脆性を助長する機能として1)の機構は重要な役割を演じているであろう。

結論的には、低温時効により水素脆性が著しく増加するのは、1), 3), 4)の機構の重複によるものと推察される。そして、その支配機構をより明確にするには、3)と4)の影響の分離、特に変形によつて水素拡散が助長されることは間違いないと思われるが、そのことが水素脆性の助長に結びつくのか否かを明らかにすることが必要であろう。この点を強調したのは、最近、高強度鋼の水素環境脆化は多くの条件下でほとんど負荷時間に依存しない、したがつて固相内での水素拡散に律速されないことを示唆するデータが2, 3報告¹⁹⁾²⁰⁾されているからである。

4. 結 言

13Ni-15Co-10Mo系鋼の水素脆化感受性が低温時効により増加する挙動を検討するため、種々の時効組織に調整した試料について真空および水素ガス中で引張試験を行つた。さらに、時効組織の観察結果を参照し、低温時効によつて増加した脆性が時効の進行に伴い急激に低下するのはどういう組織変化と対応するのか、また水素脆化のどの過程の変化により低温時効で感受性が増加するかを検討した。結果を要約すると次のとおりである。

(1) 真空中試験の結果、平滑および切り欠き引張性質はいずれも強度水準のみに依存し、時効組織によらないことが示された。したがつて、水素が共存しない場合低温時効による脆化は起らない。

(2) 水素ガス中試験の結果、水素脆化感受性は強度水準と時効組織の両者に依存すること、特に低温側の不完全時効状態で水素脆化感受性が著しく増加することが示された。

(3) その状態は30~40Å以下の微細析出物が析出した組織で、時効の進行に伴い析出物の大きさがその臨界寸法を超えると水素脆化は急激に低下する。また、微細析出物が分散した組織中に臨界寸法以上の析出物が含まれると水素脆化感受性は低下するが、臨界寸法以上の析出物で強化した組織中に微細析出物が含まれても水素脆化感受性は変わらない。

(4) その結果に基づき、水素脆性の急激な低下は臨界寸法以上の析出物が一定体積を占める組織に対応することを推論した。

(5) 低温時効による水素脆化増加の機構を検討し、環境からの水素吸収能の増加と変形により助長される水素拡散速度の増加が重要であることを示した。さらに、この現象は析出物が整合相として存在し、析出物せん断型変形が起ることを前提とするので、粒界などでの応力集中の増加も重要であることを考察した。

終わりに本研究遂行に際し、御指導いただいた金属材料技術研究所強力材料研究部長古林英一博士および有益な討論をしていただいた中村森彦博士に謝意を表します。

文 献

- 1) E. H. PHELPS: Proc. Conf. on Fund. Aspects of Stress Corrosion Cracking, The Ohio State University (1967), p. 398
- 2) C. S. CARTER: Metall. Trans., 2 (1971), p. 1621
- 3) Y. KAWABE, S. MUNEKI, and M. HAGIWARA: Proc. JIMIS-2, Hydrogen in Metals, Suppl. Trans. JIM., 21 (1980), p. 453
- 4) 河部義邦, 宗木政一, 高橋順次: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2514
- 5) 添野 浩: 日本金属学会会報, 20 (1981), p. 928
- 6) D. T. PETERS and C. R. CUPP: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1420
- 7) C. S. CARTER: Metall. Trans., 1 (1970), p. 1551
- 8) 徳永洋一, 高木節雄: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 234
- 9) 深町正利, 河部義邦, 中沢興三, 宗木政一: 日本金属学会誌, 47 (1983), p. 237
- 10) 浅山行昭: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 963
- 11) H. J. RACK and D. KALISH: Metall. Trans., 2 (1971), p. 3011

- 12) N. S. STOLOFF and R. G. DAVIES: Prog. Mater. Sci., 13 (1966), p. 1
- 13) 戸塚信夫, 中井揚一: 鉄と鋼, 69 (1983), A113
- 14) M. A. LOUTHAN, Jr., G. R. CASKEY, Jr., J. A. DONOVAN, and D. E. RAWL, Jr.: Mater. Sci. Eng., 10 (1972), p. 357
- 15) J. K. TIEN, A. W. THOMPSON, I. M. BERNSTEIN, and R. J. RICHARDS: Metall. Trans., 7 (1976), p. 821
- 16) R. J. COYLE, Jr., J. A. KARGOL, and N. F. FIORE: Metall. Trans., 12 (1981), p. 653
- 17) 河部義邦, 宗木政一, 高橋順次: 日本金属学会講演概要 (1981年4月), p. 183
- 18) K. WELPMANN, A. GYSLER, and G. LUTJERING: Z. Metallkd., 71 (1980) H. 1, p. 7
- 19) 大西敬三, 加賀 寿: 鉄と鋼, 69 (1983), A136
- 20) 河部義邦, 宗木政一, 高橋順次: 鉄と鋼, 69 (1983), S 555