

© 1989 ISIJ

一方向炭素繊維強化アルミニウムの繊維軸に垂直な方向の混合モード下での破壊挙動

論文

香川 豊*・岸 輝雄*²

Transverse Fracture Behavior of Unidirectionally-reinforced Carbon Fiber Aluminum Composite under Mixed Mode Condition

Yutaka KAGAWA and Teruo KISHI

Synopsis:

Transverse failure behaviors of unidirectionally-reinforced continuous carbon fiber (M40) reinforced aluminum (Al1100) matrix composite under crack opening (mode I), forward shearing (mode II), and their combined mode have been investigated. A modified form of ARCAN's fixture was used to obtain mixed mode fracture behavior and fracture toughness. Transverse tensile elastic modulus and strength of the composite were also obtained.

Results showed that the elastic modulus of the composites was 23.5 GPa and was smaller than that of the matrix. The transverse tensile strength was 18 MPa and was approximately 1/10 of longitudinal one. It was found that the values of K_{Ic} was larger than K_{IIc} . The fracture behavior of the composite varied with the ratio of applied mode I and mode II component. The $K_I - K_{II}$ relation did not obey theoretically-obtained quadratic relation. This behavior was explained by crack shielding mechanism due to crack bridging by thin composite wire. The efficacy of crack shielding varied with the ratio of applied mode I and mode II component.

Key words : transverse failure behavior; carbon fiber-reinforced aluminum; mixed mode; mode I and mode II; crack shielding.

1. 緒 言

近年、連続した繊維で強化したアルミニウム系複合材料の研究・開発が活発に進められ、ボロン繊維強化アルミニウムや Al_2O_3 繊維強化アルミニウムでは試作レベルではあるが実用材料としての応用例が数多く見られるようになった¹⁾。これらの試作レベルを含めて実用的に用いられようとしている複合材料では繊維軸方向に垂直な方向の弾性率 (E_c^T) や強度 (σ_c^T) と繊維軸方向の値 (それぞれ、 E_c^L , σ_c^L とする) との比 E_c^T/E_c^L 及び σ_c^T/σ_c^L が比較的大きく、それぞれが 0.5~0.6 及び 0.1~0.3 程度のレベルにある。一方、繊維軸方向に大きな比弾性率や比強度が得られる炭素繊維強化アルミニウムでは E_c^T/E_c^L 及び σ_c^T/σ_c^L は代表的な例では 0.24 及び 0.04 程度と特に強度に関しては前述の材料系より

も一桁も小さく²⁾ 実用化に際しては繊維軸に垂直な方向の特性を保証することが大きな問題点になることが予測される。

炭素繊維強化アルミニウムの機械的特性に関しては従来から数多くの実験的研究が報告されており³⁾、繊維の軸方向に関しては優れた機械的特性を示すが、繊維軸に垂直な方向の弾性率や強さは繊維軸方向に比較してはるかに小さく、特に繊維自体が大きな異方性を持つ高弾性型の繊維を用いた場合には大きな異方性を持つ材料となることが知られている⁴⁾。

このような機械的に異方性を持つ炭素繊維強化アルミニウムを構造用材料として用いる場合には繊維軸方向に大きな強度を持っていたとしても、例えば、ボルト・ナットのような機械的な接合を行う際には材料中に応力集中源が存在するとともにあらゆる方向の力が複合材料に加

平成元年 2月 8日受付 (Received Feb. 8, 1989)

* 東京大学先端科学技術研究センター（現：東京大学生産技術研究所）工博 (Research Center for Advanced Science and Technology, Now Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo 153)

*² 東京大学先端科学技術研究センター 工博 (Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo)

わることになるので、種々の負荷条件下での特性を調べて材料の特性を十分に把握しておく必要がある。しかし、繊維軸方向以外でのモードでの破壊に関する報告⁵⁾自体が少なく、特に、応力集中源が存在する場合の混合モード下での破壊挙動は現実的に大切であろうと考えられるが実験的な報告は著者の知る範囲では見当たらない。そこで、本研究では炭素繊維強化アルミニウムが応力集中源を持つ場合の繊維軸に垂直な方向の破壊挙動について調べることにした。

2. 実験方法

2.1 複合材料の作製

連続状の高弾性型炭素繊維(東レ(株), M40)で一方向に強化した工業用純アルミニウムを用いた。複合材料は高圧凝固铸造法により成形したものである。基本的な成形方法はすでに報告した場合⁶⁾と全く同一である。本実験では、繊維を巻き付けたステンレス製のフレームを酸化防止のためArガス雰囲気中で500Kに予熱し、600Kに加熱した金型に挿入し、ついで、金型内に800Kのアルミニウム溶湯を注ぎ、その後速やかに、機械的にアルミニウム溶湯に98MPaの加圧力を加えて120s加圧保持することにより凝固を行わせて複合化を完了した。マトリックス中の繊維は一方向に配列しており、マトリックスのみを0.2N, HClにて溶解して残った繊維の重量を測定することにより求めた繊維の体積率(V_f)は0.69であった。なお、本方法により求められる複合材料の繊維軸方向の弾性率は245GPa、平均曲げ強度は150MPaであると報告されている⁷⁾。

2.2 弹性率と強度

複合材料の繊維軸に垂直な方向の弾性率と強度を測定するために板状の引張試験片を铸造後の複合材料から機械的に切り出して作製し、ひずみゲージを繊維の長手方向を持つ両面に貼り付けて引張試験を行った。試験片の長さは70mm、幅は7mm、厚さは5mmである。つかみ部にはテープ付きのガラス繊維強化ポキシ製のタブを取り付け、試験時のゲージ長さを40mmとした。試験にはインストロン型の試験機を用いて一定のクロスヘッド速度 8.33×10^{-6} m/sにて室温(293K)で試験を行った。

2.3 破壊靭性試験

2.3.1 試験片

混合モード下での破壊靭性の測定には铸造後の複合材料をFig. 1に示す形状、寸法にワイヤカット放電加工機により切り出し、片側切欠き(SEN: Single-Edge-Notched)型の試験片とした。切欠きは繊維軸に

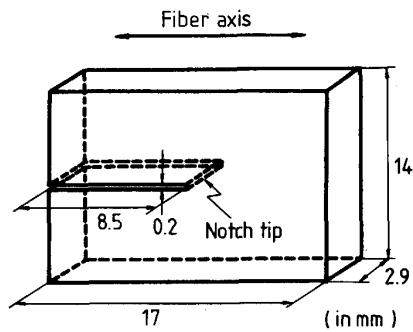


Fig. 1. Shape and dimension of single-edge-notched specimen.

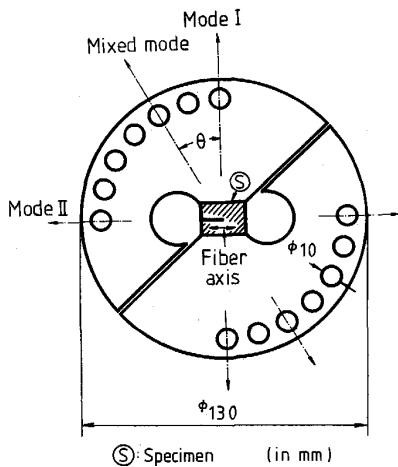


Fig. 2. Schematic drawing of ARCAN's fixture and definition of loading angle θ .

平行にワイヤカット放電加工機により導入し、片側ノッチの試験片を作製した。切欠きの長さ(a)のノッチに沿った試験片の長さ(b)に対する比(a/b)はすべて0.5で一定である。切欠きの幅は0.2mm、切欠き先端の半径は0.1mmである。

2.3.2 混合モード試験

混合モード下での複合材料の変形破壊挙動を調べるためにFig. 2に寸法と形状を示すような厚さ5mmのステンレス製の治具を作製した。この方法は最初にARCAN⁸⁾により複合材料の評価方法として提案され、その後、PIPESら⁹⁾により繊維強化プラスチックの試験用として本実験で用いた方法と同様の治具を用いる方法が提案されたものである。

Fig. 2中に示すように負荷角度 θ を定義すると、 θ の値は $0^\circ \sim 90^\circ$ までの値をとり θ の値により試験片に加わる応力状態が変化する。すなわち、 θ と負荷モードの間には、

$$\theta = 0^\circ : \text{モード I},$$

$\theta = 90^\circ$: モードⅡ,
 $0^\circ < \theta < 90^\circ$: モードⅠとモードⅡの混合モード,
 の関係がある。試験片の治具への固定はエポキシ系の接着剤を用いて行った。治具に取り付けた試験片への負荷試験はピン荷重方式にて行った。試験には複合材料の引張試験と同様のインストロン型の試験機を用いて、クロスヘッド速度 8.33×10^{-6} m/s にて室温(298 K)で行った。

2・4 破壊状況の観察

試験後の複合材料の様子をマクロに観察するとともに走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて破面の様子を詳しく述べる。

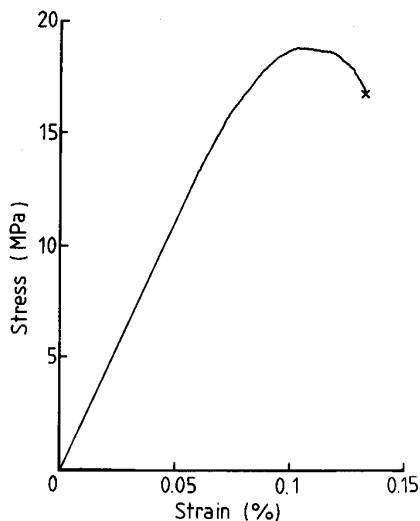


Fig. 3. Tensile stress-strain curve for the carbon fiber-reinforced aluminum in transverse direction.

く観察した。また、引張試験では、荷重が低下し始めた時点で引張試験を中止し、試験片を試験機から取り外し、繊維軸に垂直な面を研磨することにより材料内部でクラックの発生状況を調べた。

3. 実験結果

3・1 引張破壊挙動

Fig. 3 は繊維軸に垂直な方向の引張応力-ひずみ曲線を示したものである。引張試験の最終破壊の直前まで応力-ひずみの関係は直線的であり、この部分からひずみゲージ法により求めた弾性率は 7 本の試験片の平均で 23.5 GPa であった。

引張試験により得られた強度 (σ_c^T) は 10~31 MPa であり、平均強度は 18 MPa であった。Photo. 1 は引

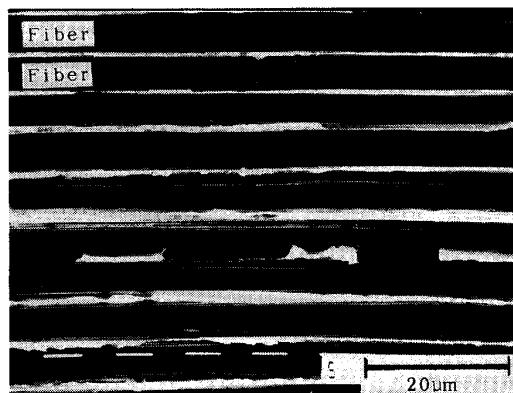


Photo. 1. Fracture surface of tensile-tested composite in transverse direction.

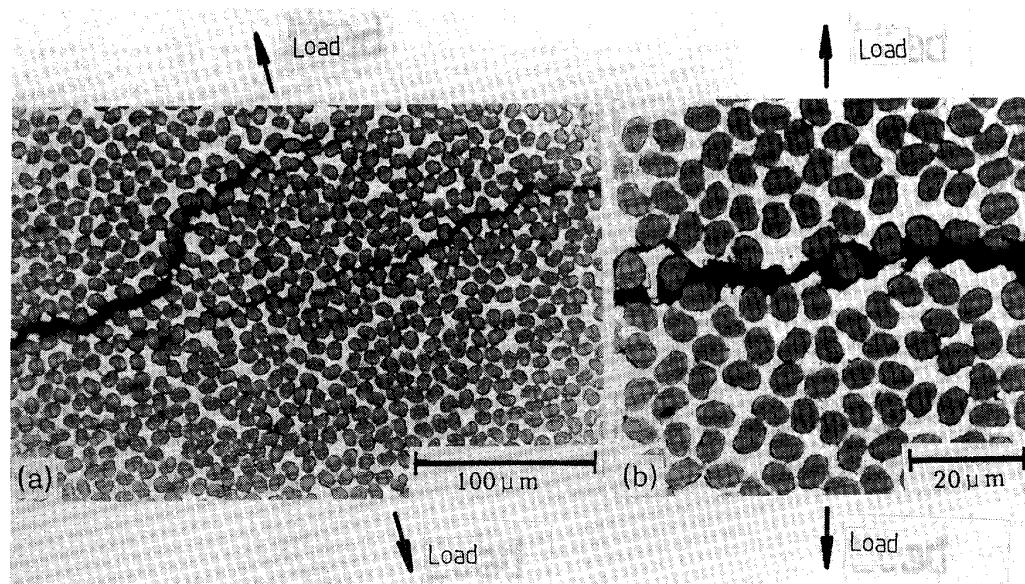


Photo. 2. Polished sections of the tensile-tested composite. The sample was obtained just after the maximum tensile load.

張破面の代表的なSEM写真を示したものである。破面には繊維の表面が見られ繊維とマトリックス間の界面で破壊していることがわかる。また、最終破壊直前の材料の破面近傍を研磨して観察するとPhoto. 2(a)のように引張荷重に垂直なクラックが観察され、Photo. 2(b)のように繊維とマトリックスの界面に沿ってクラックが生じていた。

3・2 破壊靭性試験

Fig. 4は試験により得られた代表的な荷重-変位の関係を示したものである。負荷角度 θ が 60° までは θ によらず荷重-変位の関係は最大荷重にいたるまではほぼ直線的であり、最大荷重に達した後にいったん急激に荷重が $1/3$ 程度まで減少し、その後ゆるやかに荷重が減少する。 θ が 75° の場合には最大荷重に達する前にわずか

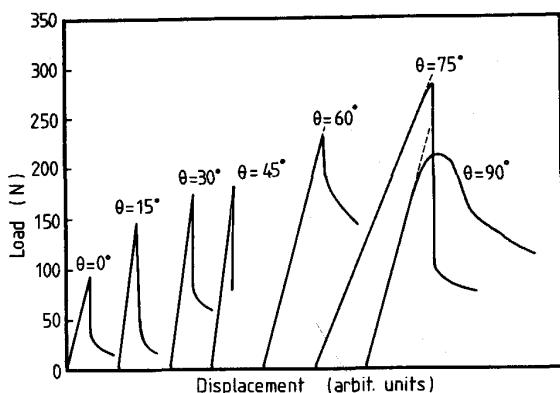


Fig. 4. Typical load-displacement curves for the single-edge-notched carbon fiber-reinforced aluminum.

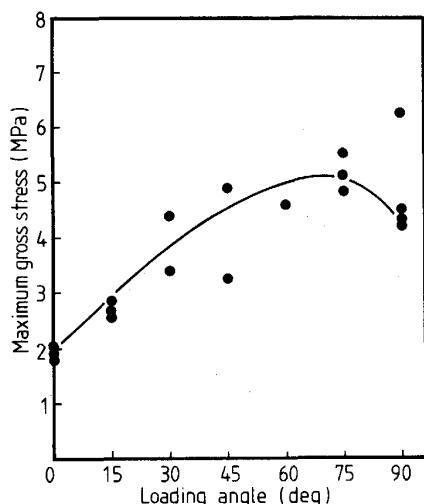


Fig. 5. Plots of maximum gross stress versus loading angle for the single-edge-notched carbon fiber-reinforced aluminum.

に非線形挙動が生じ、 θ が 90° のモードⅡの場合には最大荷重に達する前に大きな非線形挙動を示している。

最大荷重(P_c^{\max})は負荷角度により異なり θ が 0° ～ 75° の範囲では θ の増加につれて増加する。言い換れば、モードⅠの成分が減少し、モードⅡが増加するにつれて P_c^{\max} は増加する。Fig. 5は試験時の荷重-変位曲線より見かけの最大応力 σ_c^{gross} を、

$$\sigma_c^{\text{gross}} = P_c^{\max} / bt \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

として求めたものである。ここで、 b は切欠きに沿った試験片の長さで 17.0 mm 、 t は試験片の厚さで 2.9 mm である。データにはらつきはあるものの $0^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$ の範囲では θ の増加につれて σ_c^{gross} は増加する傾向が見られる。ただし、純粋なモードⅡとなる $\theta = 90^\circ$ では σ_c^{gross} は逆に低下する。なお、いずれの試験モードにおいても σ_c^{gross} を正味の破壊応力を換算してもその応力は繊維軸に垂直な方向の破壊応力 σ_c^T を超えることはなかった。

3・3 臨界応力拡大係数

本実験で用いた複合材料の荷重-変位曲線では、最大荷重に至るまではほぼ直線的な挙動を示している。しかし、その曲線上でどの時点から微視的な破壊が開始したのかは明確ではなく、また、複合材料自体の破壊靭性の定義も十分に行われているわけではない。本研究では応力拡大係数として通常の線形破壊力学で定義される応力拡大係数 K_I 及び K_{II} を用いたが、これは、本実験の範囲内で大小関係を議論するためである。

モードⅠ、Ⅱに対する応力拡大係数 K_I 、 K_{II} はそれぞれ、

$$K_I = (P_c / bt) \cos \theta (\pi a)^{1/2} f(s) \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

$$K_{II} = (P_c / bt) \sin \theta (\pi a)^{1/2} f'(s) \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

となる。ここで、 P_c は荷重-変位曲線より求められる最大荷重、 $f(s)$ と $f'(s)$ は試験片の形状と試験方法に依存する定数であり、本実験で用いた試験片形状と実験条件では $f(s) = f'(s) = 1$ と置くことができる¹⁰⁾。また、負荷角度 θ が与えられたときの $K_I : K_{II}$ は式(2)と(3)から

$$K_I : K_{II} = \cos \theta : \sin \theta \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

となる[†]。

Fig. 6は式(2)、(3)を用いて実験値を整理し、 K_I と K_{II} の関係で示したものである。縦軸、横軸上の値はそれぞれモードⅠ、モードⅡに対応する臨界応力拡大係数に対応している。この図に見られるように複合材料の繊維軸に垂直な方向では、 $K_{Ic} < K_{IIc}$ である。また、

[†] $\theta = 0^\circ$ の場合に得られる値は K_{Ic} 、 $\theta = 90^\circ$ の場合に得られる値は K_{IIc} と記述する。

混合モード下では θ の値により $K_I : K_{II}$ の比が変化している。しかし、式(4)に示した理論的な関係とは全く異なっており、後述する破壊様式の差によるものと考えられる。

3・4 フラクトグラフィー

Photo. 3 は試験後の代表的な破面の様子を示したものである。 $\theta = 0^\circ$ の純粋なモード I ではマクロな破面は平坦である。モード I の場合には破壊が生じた面は一つの面のみであるのに対してモード II 成分が多くなる

につれて複合材料が薄いワイヤー状になって破壊する部分がき裂先端に広がり破面にさざくれ立った部分が多くなる傾向が見られる。また、モード II 成分のみで破壊した $\theta = 90^\circ$ の場合にはこのような破壊がさらに数多く観察されるようになる。

Photo. 4 は破面での繊維とマトリックスの界面付近の様子を更に詳しく観察したものである。Fig. 10 から明らかなように負荷角度 θ によらず繊維とマトリックスの界面で破壊が生じている現象は負荷モードとは無関係であるが、破面の状態とマトリックスの部分に見られる破面が顕著に異なっている。すなわち、 $\theta = 0^\circ$ のモード I の場合には炭素繊維とマトリックスの界面で破壊が生じており、残った炭素繊維の表面が観察される。一方、剪断モードが増加するにしたがってマトリックスのアルミニウムは引きちぎられたように破壊する傾向を示す。このようなモード II の破壊時にマトリックスに見られる破壊の様子は繊維強化プラスチックスを混合モードで破壊した場合に観察される場合に良く類似している¹¹⁾。

4. 考察

4・1 繊維軸に垂直な方向の特性

炭素繊維は繊維軸方向には大きな弾性率と強度を持つが繊維軸に垂直な方向には弾性率、強度ともに小さい。

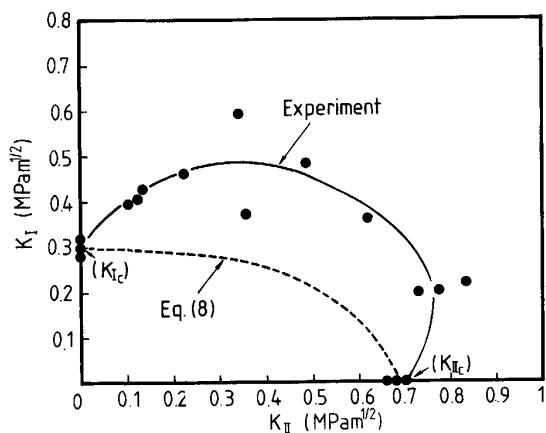


Fig. 6. Relation between K_I and K_{II} for the carbon fiber-reinforced aluminum with theoretically calculated value (dotted line) from eq. (8).

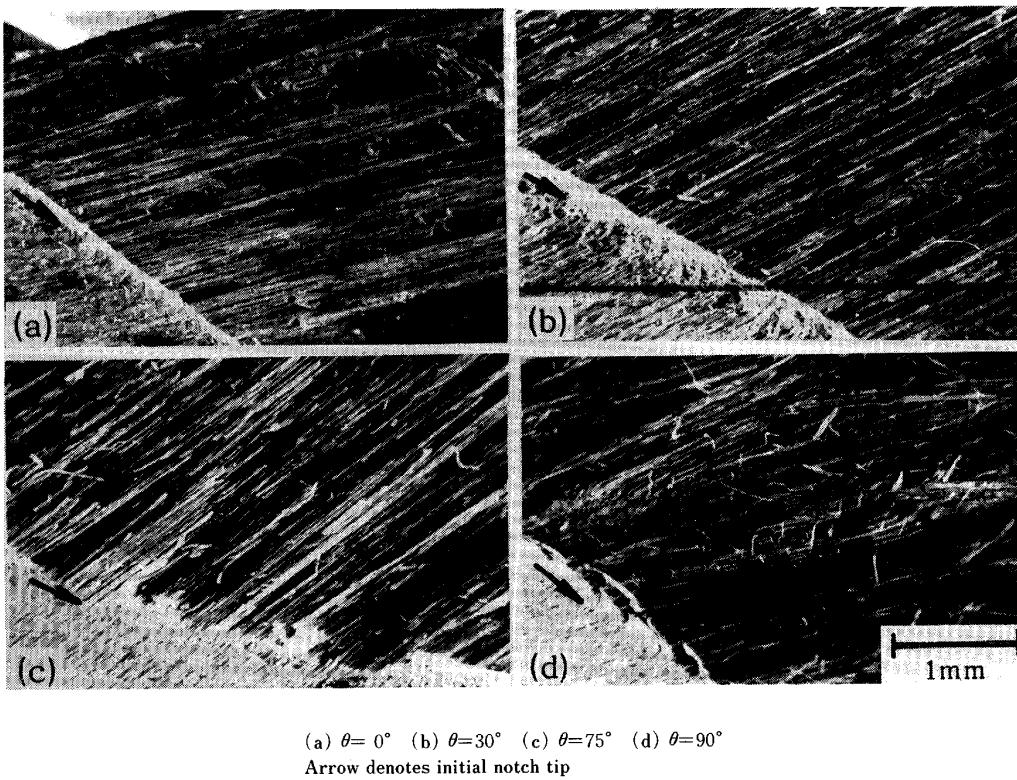


Photo. 3. Fracture surfaces of the carbon fiber-reinforced aluminum.

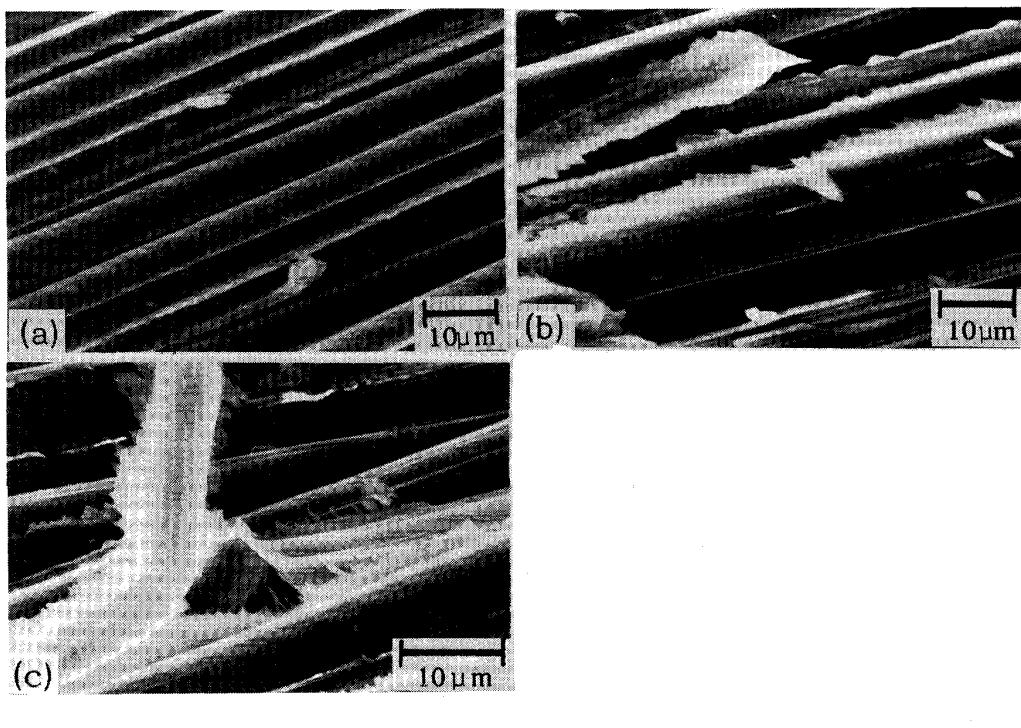


Photo. 4. Detail of the fracture surfaces for the carbon fiber-reinforced aluminum.

本実験で用いた高弾性型炭素繊維の場合纖維軸方向の弾性率は 392 GPa である¹²⁾。一方、纖維軸に垂直な方向の弾性率 (E_f^T) は高強度型の繊維の場合には 13~17 GPa 程度であり¹³⁾、高弾性型繊維の場合には更に小さいことが予想される。マトリックスに用いたアルミニウムの弾性率は 70 GPa であるからこの値はマトリックスよりも小さいことになる。したがって、高弾性型炭素繊維強化アルミニウムの一方向連続繊維強化材料では纖維軸に垂直な方向の弾性率は実験で得られた結果のように常にマトリックスを下回ることになることは明らかである。

複合材料の強度は Photo. 1, 2 の結果からもわかるように繊維とマトリックス界面で生じているので界面強度を繊維の軸方向に垂直な強度まで高めれば更に大きな強度が得られるはずである。しかし、このためには繊維とマトリックス間の反応が生じてしまい繊維強度の低下が生じると共に繊維軸に平行な方向の破壊が生じる可能性がある。このような場合の最適な界面設計は今後の課題である。

4・2 破壊靭性のモード依存性

本実験の結果によると炭素繊維強化アルミニウムの繊維軸に垂直な方向の切欠強度はモード I, モード II の成分比により異なり、また、 K_{Ic} , K_{IIc} の絶対値はそれぞれ~0.3 MPam^{1/2}, ~0.7 MPam^{1/2} と良く知られていて

る繊維強化金属や構造用アルミニウムの臨界応力拡大係数に比較してはるかに小さい。ここでは、このような炭素繊維強化アルミニウム特有の挙動が生じた理由を考察する。

連続繊維強化複合材料では纖維軸方向に垂直な方向のモード I とモード II の混合モード下の破壊試験から求められる複合材料のモード I とモード II の応力拡大係数の間には理論式として、

$$g(K_I/K_{Ic})^2 + (1-g)K_I/K_{Ic} + (K_{II}/K_{IIc})^2 = 1 \quad (6)$$

ここに、

$$g = G_{Ic}/G_{IIc} = (E_L/E_T)^{1/2} \times (K_{Ic}/K_{IIc})^2 \quad (7)$$

の関係があることが知られている¹⁶⁾。ここで、 G_{Ic} , G_{IIc} はそれぞれモード I, II に対応する臨界エネルギー開放率、 E_L , E_T はそれぞれ複合材料の繊維軸、繊維軸に垂直な方向の弾性率である。本実験より求めた E_L , E_T , K_{Ic} , K_{IIc} の値を代入すると $g = 0.6$ であり、式(6)は

$$0.6 \times (K_I/K_{Ic})^2 + 0.4 \times (K_I/K_{Ic}) + (K_{II}/K_{IIc})^2 = 1 \quad (8)$$

のよう書き表される。

この式(8)を用いて求められる K_{Ic} と K_{IIc} の関係を Fig. 6 の中に破線で示す。Fig. 6 からわかるように本実験で求めた K_I と K_{II} の関係は $K_I : K_{II}$ の比 (θ の

値)により変化し式(8)で求められる関係、すなわち複合材料が均一異方性体と考えた場合、とは全く異なる。

次に $\theta=0^\circ$, $\theta=90^\circ$ の場合をまず考察し、ついで混合モード下での破壊を考察する。

複合材料が $\theta=0^\circ$ のモードⅠで破壊する場合には繊維とマトリックスの界面が剥離し、破面は平坦であり、切欠試験片と引張試験片で観察された破面は極めてよく類似している。本実験で用いた複合材料では Fig. 5 の結果から明らかなように、繊維とマトリックス間の界面引張強度が小さい。破壊非性試験にもこの特性が反映されたものと考えられる。

$\theta=90^\circ$ のモードⅡの場合には Photo. 3, 4 の結果より、繊維とマトリックス間のせん断力で繊維とマトリックス間の界面が破壊しているように見える。このとき、本実験で用いた試験片では切欠先端が理想的な場合とは異なるので、切欠先端で繊維-マトリックス間の弱い部分で剥離が生じ、Photo. 3(d)に見られるように複合材料が薄い層状(以後、便宜的に層状複合材料片とする^{t2)})に剥離している。このような界面での剥離による層状複合材料片の数と剥離部分の長さが荷重の増加につれ徐々に増加することが最大荷重前に生じ、モードⅡの試験時に非線形を生じたものと考えられる。この考え方によると、開口変位がゼロのモードⅡの場合はき裂の先端が大きかったことにより多くの場所でせん断による破壊が生じてもそれがき裂を閉じる力を発生させることができないので、剥離数の増加により材料のコンプライアンスが大きくなり試験片の変位が大きくなりせん断成分が増加しても荷重は増加することができなかったものと考えられる。

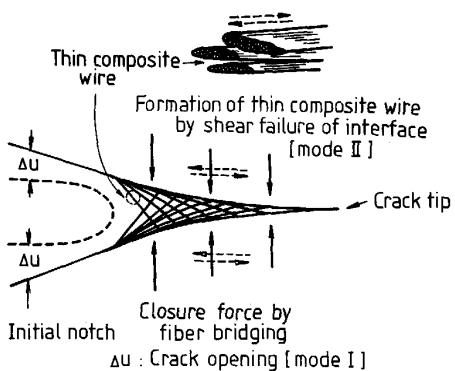


Fig. 7. Schematic drawing of crack shielding mechanism under mixed mode condition of mode I and mode II, and schematic drawing of thin composite wire.

^{t2} 層状複合材料については Fig. 7 中の模式図を参照のこと。

モードⅠとモードⅡの混合モードの場合にはモードⅡの成分は $\theta=90^\circ$ の場合から想像できるように繊維とマトリックス界面のせん断剥離を助長し、ノッチ先端で層状複合材料片を生じる。一方、モードⅠの成分により生じるき裂の開口により Fig. 7 に示すように層状複合材料片がき裂を閉じる力を生じさせ、き裂の生じた部分でシールディング効果を発揮する。このようなシールディング効果は繊維強化プラスチックスで観察される¹⁵⁾とともに理論的な解析が行われている¹⁶⁾もの^{t3}と類似の現象と考えられる。

これらの考え方を参考にすると、モードⅡ成分により生成した層状複合材料片の部分によるシールディング力の大きさは剥離して生じた層状複合材料片の量とき裂の開口変位との相互作用によるものと考えられる。モードⅡ成分の増加、すなわち、 θ の増加は層状複合材料片の生成に効果的であり、モードⅠ成分は生成した層状複合材料片がき裂を閉じるように働く引張力を提供することになる。本研究で用いた炭素繊維強化アルミニウムではこれらの条件が負荷角度 θ により変化し、見掛けの最大応力が特定の角度 θ で最大になるとともに、 K_I , K_{II} が θ により大きく変化したものと考えられる。詳しい定量的な議論は今後の課題である。

5. 結論

高弾性型炭素繊維強化アルミニウムの繊維軸と垂直方向の引張試験とモードⅠ、モードⅡおよび、これらの混合モード下で応力集中源が存在する場合の破壊挙動を調べた結果次の結論を得た。

(1) 複合材料の繊維軸と垂直の方向の平均強度は 18 MPa と小さく、弾性率も 23.5 GPa とマトリックス単体よりも小さかった。強度は繊維とマトリックス間の界面強度に支配され弾性率は炭素繊維自体の異方性によるものと考えられた。

(2) 複合材料の破壊は試験片にノッチがある場合でもない場合でも繊維とマトリックスの界面で生じていた。また、ノッチ付きの試験片の場合にはこの現象は負荷モードによらなかった。

(3) 複合材料の K_{Ic} と K_{IIc} の大小関係は $K_{Ic} < K_{IIc}$ であり、混合モード下での K_I と K_{II} の関係は通常の複合材料で考えられている場合とは異なる。この原因はせん断モード(モードⅡ)により生成した層状複合材料片が開口モード(モードⅠ)の成分によるクラックの開口によりクラックシールディング効果を発揮するた

^{t3} これらの論文ではクラックシールディングを生じる要因は、強化繊維としているが、本研究では繊維のかわりに層状複合材料片を考えているので基本的な取扱いは同様と考えられる。

めであると考えられた。

文 献

- 1) 例えば, Aviation Week & Technology (1978年10月), p. 71
- 2) 香川 豊: 応用機械工学 (1987年2月), p. 138
- 3) 例えば, The Proceedings of the 6th Int. Conf. on Composite Mater. combined with 2nd European Conf. on Composite Mater., ed. by F. L. MATTHEWS, N. C. R. BUSKELL, J. M. HODGKINSON and J. MORTON (1987) [Elsevier Appl. Sci., London]
- 4) V. C. NARDONE and J. R. STRIFE: J. Mater. Sci., 22 (1987), p. 592
- 5) D. S. MAHULKAR, Y. H. PARK and H. L. MARCUS: Mixed Mode Crack Propagation, ed. by G. C. SHI and P. S. THEOCARIS (1981), p. 385 [Sijthoff & Noordhoff, Maryland]
- 6) E. NAKATA, Y. KAGAWA and H. TERAO: Report of the Castings Research Lab. (1983) 34, p. 23 [Waseda Univ.]
- 7) Y. KAGAWA: (投稿予定)
- 8) M. ARCAN, Z. HASHIN and A. VOLOSHIN: Experimental Mechanics (1978年4月), p. 141
- 9) R. A. JURF and R. B. PIPES: J. Composite Mater., 16 (1982), p. 386
- 10) H. TADA, P. C. PARIS and G. R. IRWIN: The stressanalysis of cracks handbook (1973), p. 8. 1 [Del Research Corp., Pennsylvania]
- 11) S. L. DONALDSON: Composites, 16 (1985), p. 103
- 12) W. JOHNSON: Hand Book of Composites, ed. by W. WATT and B. V. PEROV, Vol. 1 (1985), p. 389 [North-Holland, Amsterdam]
- 13) J. G. MORLEY: High-performance fiber composites (1987), p. 45 [Academic Press, London]
- 14) H. T. HAHN: Composite Technology Rev. (1983) 5, p. 26
- 15) M. BLIKSTAD and R. JOHANSSON: J. Composite Tech. & Res., 7 (1985), p. 115
- 16) 関根英樹, 神谷庄司: 材料, 37 (1988), p. 505