

耐遅れ破壊特性に優れた Si及びSi, Ca複合添加高強度鋼の水素吸蔵特性

高井 健一*・関 純一*・山内 五郎*

Hydrogen Occlusion Behavior of Si or Si, Ca Added High-Strength Steels
with High Resistance to Delayed Fracture

Kenichi TAKAI, Jun-ichi SEKI and Goro YAMAUCHI

Synopsis : Medium carbon steels added 2.0% Si or 1.5% Si-30ppm Ca with 1400N/mm² tensile strength show high resistance to delayed fracture. It is important to clarify the hydrogen occlusion behavior to delayed fracture of steels with high resistance to delayed fracture. The hydrogen diffusion coefficient and hydrogen content were measured by electrochemical permeation technique, and hydrogen evolution content after accelerated delayed fracture test was directly measured by hydrogen thermal analysis. It is found that high resistance to delayed fracture of 2.0% Si steel is due to the high hydrogen content needed for fracture, in spite of its high hydrogen occlusion rate. Also the high resistance to delayed fracture of 1.5% Si-30ppm Ca steel is found to be due to the low hydrogen occlusion rate and the low hydrogen content needed for fracture.

Key words : carbon steel ; diffusion ; hydrogen ; delayed fracture ; silicon ; calcium ; hydrogen occlusion.

1. 緒言

引張強さ1200N/mm²級以上の高強度鋼を使用する場合、遅れ破壊の問題があり¹⁾、橋梁用高力ボルト²⁾や自動車車輪部ボルト³⁾の破損がよく知られている。屋外通信設備においても、コンクリートポールに1420N/mm²級のPC鋼棒⁴⁾が使用されており、このような高強度鋼では、コンクリート中というマイルドな環境においても遅れ破壊が発生する。このため、遅れ破壊に至る時間の延長及び遅れ破壊限界応力の向上を目標に、耐遅れ破壊特性に優れたPC鋼棒の開発が行われている。

著者らは、Si, Caを添加した9種類の1400N/mm²級高強度鋼を作製してFIP試験による評価を行い、これら元素の添加により耐遅れ破壊特性が向上することを報告した⁴⁾。この中で、破壊形態に関してはSi, Ca添加により旧オーステナイト粒界割れからディンプル割れに移行したことから、粒界の結合力強化が耐遅れ破壊特性の向上の原因であるとした。また、水素に関しては9種類の中で最も耐遅れ破壊特性に優れた1.5%Si-30ppmCa添加鋼の水素拡散係数 D が最大で、水素含有量 C_0 が最小であることが認められた。しかし、これが耐遅れ破壊特性の向上とどう結びつくかは未解明であり、この関係を調査することにより、鋼材開発に向けて新しい知見が得られるものと期待される。

本論文では、耐遅れ破壊特性のうち破断時間に焦点を絞

り、前報⁴⁾において耐遅れ破壊特性の向上が認められた鋼材について、水素特性を現行PC鋼棒と比較しながら調べ、水素のトラップサイト、及び応力の影響について調査した。これらの結果を総合して、耐遅れ破壊特性に優れた鋼材が破断するまでの水素吸蔵特性について検討したので報告する。

2. 実験方法

2・1 供試材の作製

供試材は、前報⁴⁾で耐遅れ破壊特性に優れていることが認められた1.5%Si-30ppmCa複合添加鋼(G鋼)、2.0%Si添加鋼(I鋼)と比較のため現行PC鋼棒相当の0.5%Si添加鋼(B鋼)とした。その他の成分は現行のPC鋼棒を参考にして、0.3%C-0.8%Mn-0.01%P-0.003%S(以下%はmass%とする)を基本としている。各供試材の化学成分をTable 1に示す。

供試鋼の溶製にあたっては20kgの電解鉄を50kg真空溶解炉で溶解し、Caの添加にはFerro-Calciumを用い必要量を

Table 1. Chemical composition of steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ca
B	0.31	0.48	0.79	0.011	0.004	—
G	0.28	1.44	0.82	0.008	0.003	0.0025
I	0.31	1.94	0.81	0.009	0.003	—

Table 2. Heat treatment temperature and tensile strength of steels.

Steel	Quenching temp. (K)	Tempering temp. (K)	Tensile strength (N/mm ²)
B	1163	613	1358
G	1238	633	1411
I	1263	653	1397

破碎して投入した。得られた鋼塊を1473Kから熱間鍛造し、表面の酸化物を除去した後、線引加工して直径5mm、長さ600mmの所定の寸法に仕上げた。

これらの供試材について、引張強さ1400N/mm²を目標に、焼入焼戻し処理を施した。このときの熱処理条件及び引張強さをTable 2に示す。供試材の金属組織はいずれも焼戻しマルテンサイトであった。

2・2 耐遅れ破壊特性の評価試験

耐遅れ破壊特性は、FIP法⁶⁾により評価した。FIP法はPC鋼材の耐遅れ破壊試験方法としてFIP(Fédération Internationale de la Précontrainte: 国際プレストレストコンクリート連盟)で標準化されたもので、323Kに保持した20% NH₄SCN(チオシアン酸アンモニウム)水溶液中にPC鋼材そのままを浸漬長200mmになるよう浸漬し、サンプルに定引張荷重を負荷して、破断までの時間を調べる試験である。本試験では引張強さ(σ_B)の0.55倍、0.6倍、0.65倍、0.7倍、0.8倍の応力がサンプルに加わるように定荷重を加え、破断しないときは200時間で試験を打ち切った。試験本数は各条件につき5本とした。

2・3 電気化学的透過法による水素分析

電気化学的透過法により水素拡散係数D及び水素含有量C₀を測定した。試料は直径5mmの丸棒から切り出した厚1×70×5mmの平板である。この平板の両面を機械研磨した後、塑性変形層を除去するため約30μm電解研磨し、アノード面側にワット浴を用いて約0.05μm厚のNiめっきを施して測定試料とした。測定は吉沢、山川の方法⁶⁷⁾によった。実験条件は以下の通りである。陰極の水素供給側は0.05 kmol/m³ H₂SO₄溶液、陽極の水素検出側は1 kmol/m³ NaOH溶液、液温度は約298Kとした。陰極電流密度は120A/m²とし、陽極面における水素原子のイオン化設定電位は+150mV vs. S.C.E.に保持し、拡散透過してくる水素原子をその面上でイオン化してイオン化電流から水素透過速度Jを求めた。水素拡散係数D(cm²/s)は水素透過曲線上で無次元化した水素透過速度の定常値J₁/J_∞=0.5となる時間t(s)から求めた。また、陰極表面直下の水素含有量C₀(ppm)は次式から求めた。

$$C_0 = \frac{L \cdot J_\infty}{F \cdot D \cdot A} \times 1.27 \times 10^5 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、J_∞は定常水素透過電流(A/cm²)、Lは試験片板厚(cm)、Fはファラデー定数[=96500(C/mol)]、Aは検出面積(cm²)である。測定はそれぞれ3試料について行った。

2・4 真空加熱法による水素分析

FIP試験中及びサンプル破断時の吸蔵水素量及び水素の存在状態を明らかにするため、真空加熱法による水素分析を行った。サンプルはFIP試験で破断した直後、あるいは未破断のまま一定時間経過した後試験槽から取りだしてアセトンで洗浄し、水素の拡散放出を防ぐため測定まで193Kの冷凍庫で保管した。分析にあたっての昇温速度は200K/hとし、真空中加熱により抽出したガスを質量分析計により測定して、室温から1073Kまでの水素放出プロファイルを描き、日本鉄鋼協会標準試料GS-1cを基準に校正し吸蔵水素量を求めた。

3. 実験結果および考察

3・1 耐遅れ破壊特性

FIP試験における負荷応力比(負荷応力/引張強さ)と破断時間の関係をFig. 1に示す。0.8σ_B、0.7σ_BにおいてはB鋼に比べG鋼、I鋼は破断時間が増加し、FIP試験における耐遅れ破壊特性に優れていると判断できる。

また、負荷応力(σ_a)を減じていくと、各サンプルとも破断時間は増していくが、ある応力以下では破断を生じなくなる限界が存在する。この遅れ破壊限界応力は、B鋼で0.55σ_B程度であるのに対しG鋼、I鋼ではこれより高く0.65σ_B程度である。この結果からも、B鋼に比べG鋼、I鋼は耐遅れ破壊特性に優れていると判断できる。

3・2 各鋼材の水素特性

Fig. 2は電気化学的透過法により測定した各鋼の水素拡散係数Dと水素含有量C₀の関係を示したものである。水素拡散係数DについてはI鋼<B鋼<G鋼の順序で大きくなり、一方、水素含有量C₀については逆にG鋼<B鋼<I鋼の順序で多くなることからわかる。この結果は、材料表面や応力の影響を受けない各サンプルの本質的な水素特性と判断できる。

Fig. 3は真空加熱法により測定した、FIP試験(0.7σ_B)実施後の吸蔵水素量を示したものである。この図で明らかのように、吸蔵水素量は時間とともに増加するがその水素吸

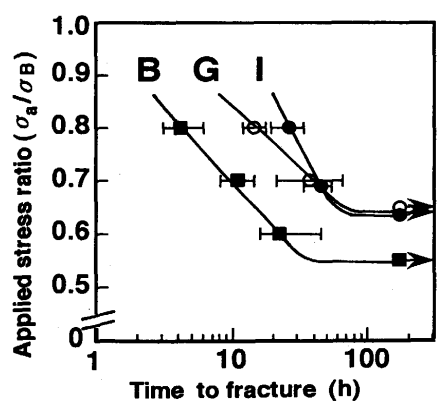


Fig. 1. Relationship between applied stress ratio and time to fracture in FIP test.

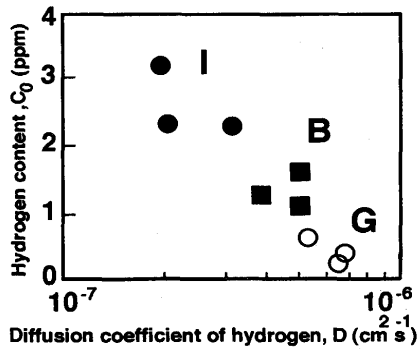


Fig. 2. Hydrogen content and diffusion coefficient of steels in electrochemical permeation technique.

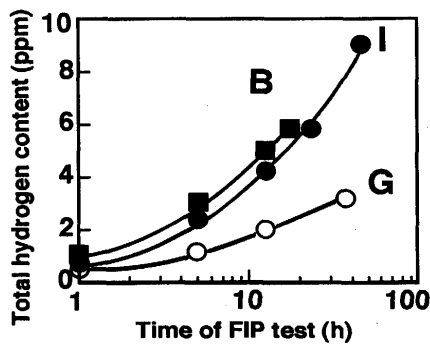


Fig. 3. Relationship between total hydrogen content and time of FIP test. Total hydrogen content is measured by hydrogen thermal analysis. Applied stress is $0.7\sigma_B$.

蔵特性は同一時間で比較するとG鋼<I鋼<B鋼の順序で多くなることがわかる。この結果は、実際のFIP試験時における材料表面や応力の影響を受けた各サンプルの水素特性と判断できる。

3.3 水素のトラップサイト

前節において、各サンプルごとに水素特性に差が認められたため、その主な原因と考えられる水素のトラップサイトについて検討する。

Fig. 4~6は、FIP試験を1h実施し、未破断のまま取りだしたサンプルの水素放出プロファイルを示したものである。なお、破断時の水素放出プロファイルも調べたが、第1ピークの水素量が多量で吸蔵水素量の90%以上を占めており第2ピークが隠れてしまい、明確なピークを測定できないため省略する。低温側で放出する第1ピークはどのサンプルでも明瞭であるが、高温側で放出する第2ピークはG鋼のみ明瞭に現れていることがわかる。

上記の水素放出プロファイルから、各鋼材における水素のトラップサイトについて考察する。Redhead⁹⁾により導かれた、水素の離脱の活性化エネルギーは式(2)で表される。ここで、水素の離脱は内部の欠陥に捕捉されていた水素原子または水素イオンが捕捉サイトから離脱するか、あるいは H_2 が水素原子またはイオンに解離し母相に侵入する1次

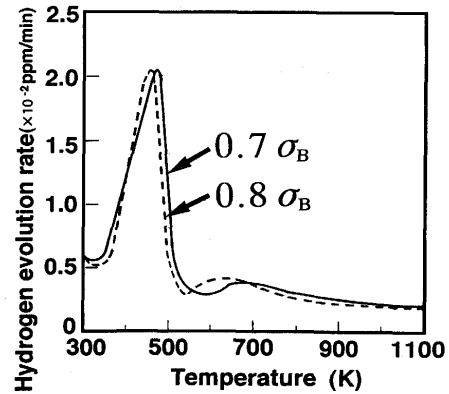


Fig. 4. Hydrogen release curves during continuous heating of steel B measured immediately after FIP test for 1h.

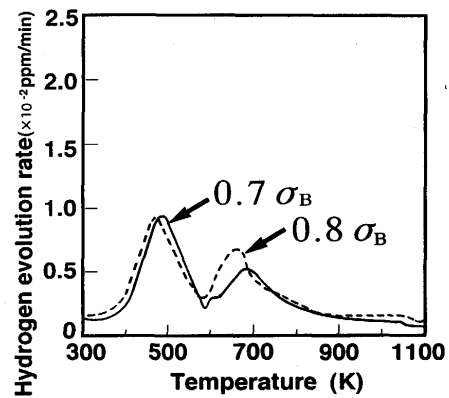


Fig. 5. Hydrogen release curves during continuous heating of steel G measured immediately after FIP test for 1h.

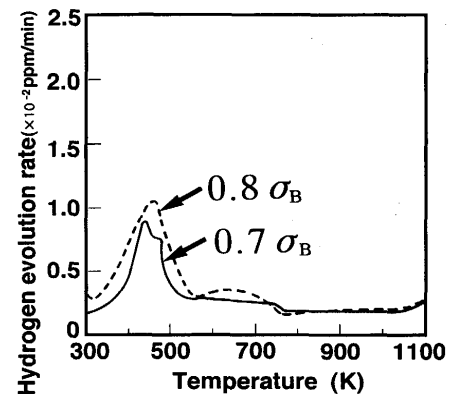


Fig. 6. Hydrogen release curves during continuous heating of steel I measured immediately after FIP test for 1h.

反応過程が律速しているものと考える。

$$\frac{E}{R \cdot T_p^2} = \left(\frac{\nu_1}{\beta}\right) \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T_p}\right) \dots\dots\dots (2)$$

式(2)において、 E は離脱の活性化エネルギー(kJ/mol)、 R は気体定数[$8.31(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$]、 T_p はピーク温度(K)、

ν_1 は速度定数 $[10^{13}(\text{s}^{-1})]$, β は昇温速度(K/s)である。本試験による離脱の活性化エネルギーを式(2)より求めると、FIP試験開始後1hの第1ピークで57.5~62.8kJ/mol, 第2ピークで84.0~89.8kJ/molの値が得られる。

また、荻野ら⁹⁾は、離脱の活性化エネルギーと格子拡散の活性化エネルギー(6.9kJ/mol)の差を結合エネルギーとみなしており、これを用いて本研究における結合エネルギーを求めると第1ピークの結合エネルギーは50.6~55.9kJ/mol, 第2ピークの結合エネルギーは77.1~82.9kJ/molの値が得られる。

まず、第1ピークについて考察する。草開ら¹⁰⁾は転位もしくは原子空孔からのトリチウムの離脱の活性化エネルギーとして56.5kJ/molの値を得ている。またJohnsonら^{11)~13)}は、水素の転位からの離脱エネルギーとして59.9kJ/molを得ている。一方、Hirth¹⁴⁾の報告によれば、H-混合転位芯で58.6kJ/mol, H-粒界で58.6kJ/molの結合エネルギーが得られている。以上の離脱の活性化エネルギーと結合エネルギーの測定結果から、本研究の第1ピークは転位、原子空孔、粒界からの離脱に対応する。

次に、第2ピークについて考察する。Leeら¹⁵⁾によれば、MnS界面からの水素の離脱の活性化エネルギーは72.3kJ/molと報告しており、Hirth¹⁴⁾によれば、H-Fe₃C界面の結合エネルギーは ≥ 84 kJ/molとなる。そこで、本研究の第2ピークはMnS, Fe₃C等の介在物界面からの離脱に対応する。

以上結果を整理すると、どのサンプルでも明瞭にみられた第1ピークの水素は転位、原子空孔、粒界に弱くトラップされた水素であり、G鋼で明瞭にみられた第2ピークの水素は、介在物に強くトラップされた水素であると判断できる。

3・4 吸蔵水素量に及ぼす応力の影響

次に、吸蔵水素量、第1ピークの水素量、第2ピークの水素量に及ぼす応力の影響を明らかにするため、各サンプルが破断する応力範囲、すなわち $0.7\sigma_B$ と $0.8\sigma_B$ で水素量を比較した。

Fig. 7~9は、FIP試験を1h実施したサンプルの吸蔵水素量、第1ピークの水素量、第2ピークの水素量を定量化したものである。 $0.7\sigma_B$ から $0.8\sigma_B$ に負荷応力を増すと、吸蔵水素量も増加する。第1ピークの水素量は負荷応力の影響が少ないが、第2ピークの水素量は、負荷応力が増すと水素量も増加し、特にG鋼においては約2倍になっている。

次に、FIP試験で破断した直後のサンプルについて、破断までの時間と吸蔵水素量をFig.10に示す。 $0.8\sigma_B$ での吸蔵水素量は $0.7\sigma_B$ に比べて少なく、各サンプルとも負荷応力が増すと少ない水素量で破断することがわかる。

Fig.11はFIP試験で破断するまでの平均水素吸蔵速度を示したものである。この平均水素吸蔵速度は、Fig.10に示した吸蔵水素量を破断時間で除することにより求めた。どちらの負荷応力においても、平均水素吸蔵速度はG鋼<I鋼<B鋼

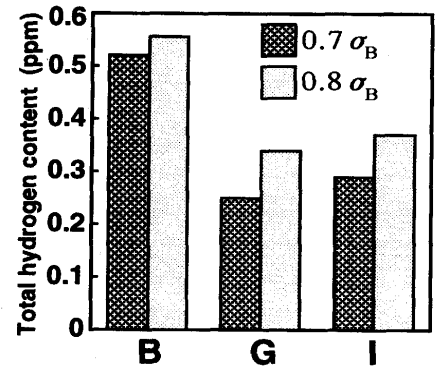


Fig. 7. Comparison of total hydrogen content under various conditions after FIP test for 1h. Total hydrogen content is measured by hydrogen thermal analysis.

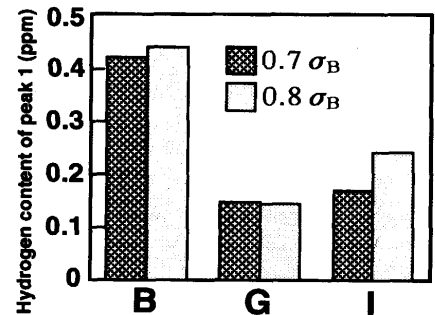


Fig. 8. Comparison of hydrogen content of peak 1 under various conditions after FIP test for 1h. Hydrogen content of peak 1 is measured by hydrogen thermal analysis.

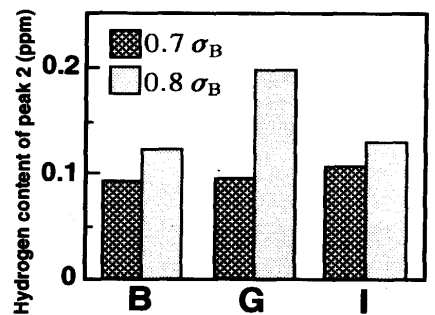


Fig. 9. Comparison of hydrogen content of peak 2 under various conditions after FIP test for 1h. Hydrogen content of peak 2 is measured by hydrogen thermal analysis.

の順序で大きくなることが認められる。

以上の結果から、応力の影響について考えてみる。山川ら¹⁶⁾は、水素脆化割れ試験において負荷する応力には2つの意味があり、1つは原子結合を切断する要因であり、もう1つは塑性変形をうながして水素含有量を増加させる要因であると述べている。確かに、早川ら¹⁷⁾が、応力負荷 $0.75\sigma_B$ では無負荷に比べ約2倍の水素を吸蔵すると報告しているように、本研究でも負荷応力を $0.7\sigma_B$ から $0.8\sigma_B$ に増すと、

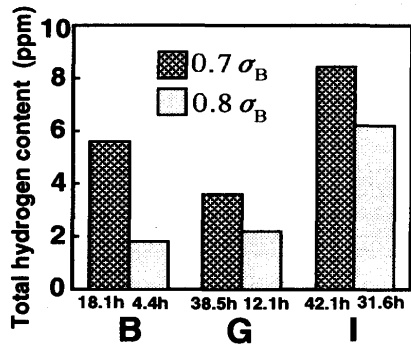


Fig. 10. Comparison of total hydrogen content under various conditions after FIP test fracture. Total hydrogen content is measured by hydrogen thermal analysis.

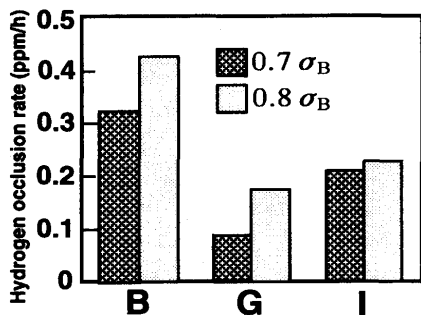


Fig. 11. Comparison of hydrogen occlusion rate under various conditions in FIP test.

水素量は増加している。その理由について、第1ピークと第2ピークに分けて考察する。

第1ピークの水素は、前節で明らかにしたように転位、原子空孔、粒界にトラップされた水素である。そこで、 $0.8\sigma_B$ まで応力を増すと、塑性変形により導入される転位等の欠陥にトラップされる水素、すなわち第1ピークの水素が増加するためと推察される。

第2ピークの水素に関しては、G鋼において特に応力影響を受けており、Fig. 9に示すように、第2ピークの水素量が約2倍に増加している。この第2ピークの水素は、前節で介在物とマトリックスの界面にトラップされた水素であると明らかにしている。Andrewsら¹⁸⁾は、熱間圧延後あるいは熱処理後の冷却過程で、介在物の平均熱膨張係数 α_1 と鋼の平均熱膨張係数 α_2 の差に基づいて発生する介在物周辺の応力を計算により求めている。 $\alpha_1 < \alpha_2$ の関係にある介在物の場合には、介在物周辺のマトリックスに大きな引張応力が発生する結果を示し、この関係にある多くの酸化物系介在物が疲労強度を低下させている実験結果を説明しようとしている。 $\alpha_1 > \alpha_2$ の関係にあるMnSやCaSの周辺には逆の応力が発生し、疲労強度に影響を及ぼさない。むしろ、介在物とマトリックスの間には、ボイドが生成しうることになる。したがって、これらの介在物の界面には水素が集積し易くなると報告している。本研究においては、Caを添加したG鋼にのみFig.12で示すような直径約 $6\mu\text{m}$ の球状CaS

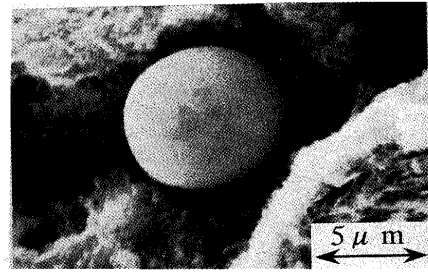


Fig. 12. Fracture surface of steel G.

系介在物がディンプルの底に存在しボイドを形成している。そこで、G鋼の第2ピークの水素量が約2倍になる理由は、応力の影響によりCaSとマトリックスとの界面にボイドが生成し、そこにトラップされた水素が増加するためと考えられる。

3・5 耐遅れ破壊特性に優れた鋼材の水素吸蔵特性

耐遅れ破壊特性に優れた鋼材の特徴を明らかにするために、FIP試験で破断するまでの水素吸蔵特性について解析する。

G鋼の破断時間が長い原因は、Fig. 3に示されるように破断に至る水素量は低いが水素吸蔵速度も小さいためである。この水素吸蔵速度が小さい結果は、Fig. 2に示される電気化学的透過法の結果とも一致する。すなわち、G鋼は3鋼種の中で水素拡散係数 D が大きく、水素含有量 C_0 が小さい水素トラップ能の低い鋼材である。

一方I鋼については、水素吸蔵速度はG鋼に比べ大きい破断に至る水素量も高いため、破断時間が増加すると推察される。この水素吸蔵速度が大きい結果は、やはりFig. 3に示される結果とも一致する。すなわち、I鋼は3鋼種の中で水素拡散係数 D が小さく、水素含有量 C_0 が大きい水素トラップ能の高い鋼材である。

以上の結果より、各鋼とも引張強さを一定にしているので転位密度はほぼ一定と仮定すると、G鋼とI鋼の水素トラップ能の差異に影響を与えているのは、粒界の清浄度である。Ca添加は旧 γ 粒界に偏析した片状MnSを球状のCaSに変えること¹⁹⁾により粒界の清浄化として働き、一方、Siは粒界に偏析する²⁰⁾と報告されている。そこで、G鋼とI鋼は粒界の清浄度が大きく異なり、G鋼の粒界は清浄度が高いため水素トラップ能が低く、I鋼は粒界の清浄度が低いため水素トラップ能が高く、その結果水素吸蔵速度が大きく異なると推察される。

次に、上記の吸蔵水素量のうち、第1ピーク、第2ピークの水素量との関係について考察する。N.Suzukiらは、420K付近の水素ピークが遅れ破壊に影響を及ぼす水素であると報告している²¹⁾。この420K付近の水素ピークが本研究の第1ピークの水素にほぼ対応すると考えられ、FIP試験における破断時の吸蔵水素量のうち、90%以上を第1ピークの水素量が占めていることから、第1ピークの水素が耐遅れ破壊特性に影響を及ぼすと推察される。しかしながら、負

荷応力を $0.7\sigma_B$ から $0.8\sigma_B$ に増すと、前節で明らかにしたように、G鋼の場合第2ピークの水素、すなわちCaSとマトリックスとの界面にポイドが生成し、そこにトラップされた水素が約2倍に増加する。この界面は、水素の集積サイトになるばかりか、き裂拡大を助長すると考えられる。ここでFig. 1をみると、同じ遅れ破壊限界応力のG鋼とI鋼を比較した場合、G鋼はI鋼に比べ応力の増加にともなう破断時間の低下が大きい。その原因として、I鋼は球状介在物を含まないが、Caを添加したG鋼は体積分率で2.53%の球状介在物を含む。このことから、球状介在物を含むG鋼において $0.8\sigma_B$ のような高負荷応力下では、第1ピークの水素だけでなく第2ピークの水素も破断時間に影響を与えられ

4. 結言

耐遅れ破壊特性に優れたSi及びSi, Ca複合添加高強度鋼の水素吸蔵特性を明らかにするために、電気化学的透過法及び真空加熱法による水素分析を行い、水素のトラップサイト、応力の影響を調べ、FIP試験で破断に至るまでの水素吸蔵特性を調査した。本研究で得られた結果を要約すると以下のようなになる。

(1) 1.5%Si-30ppmCa鋼の場合、破断に至る水素量は低いが水素吸蔵速度も小さいため破断までの時間も長い。一方、2.0%Si鋼の場合、水素吸蔵速度は1.5%Si-30ppmCa鋼に比べ大きい破断に至る水素量も高いため破断までの時間も長い。すなわち、耐遅れ破壊特性の指標の1つである破断時間は破断に至る水素量の大小だけでは決まらず、水素吸蔵速度との両者に依存する。

(2) 水素脱離の活性化エネルギーは第1ピークで57.5~62.8kJ/mol、第2ピークで84.0~89.8kJ/molである。この計算結果から、前者は転位、原子空孔、粒界にトラッ

プされた水素、後者は介在物とマトリックス界面にトラップされた水素と判断できる。

(3) 球状介在物を多く含む1.5%Si-30ppmCa鋼の場合、応力を $0.8\sigma_B$ まで増すと第2ピークの水素、すなわち介在物界面でトラップされた水素が約2倍に増加し、それにともない破断時間も急激に低下する。

終わりに、本論文をまとめるにあたりご教示下さいました早稲田大学南雲道彦教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) T.Fujita and Y.Yamada: NACE-5, (1977), p.736
- 2) 松山晋作: 鉄と鋼, **69**(1983), p.903
- 3) T.J.Hughel: SAE Tech. Paper Ser., (1982), p.1
- 4) 高井健一, 関 純一, 崎田栄一, 高山康一: 鉄と鋼, **79**(1993), p.685
- 5) Fédération Internationale de la Précontrainte: Report on Prestressing Steel 5, (1980) Sep., p.1
- 6) 吉沢四郎, 山川宏二: 防食技術, **24**(1975), p.365
- 7) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 山川宏二: 防食技術, **24**(1975), p.511
- 8) P.A.Redhead: VACUUM, **12**(1962), p.203
- 9) 荻野喜清, 長浜 満, 山田 哲: 日本金属学会誌, **52**(1988), p.395
- 10) 草間清志, 久保 孝, 大岡耕之, 松山政夫, 渡辺国昭: 日本金属学会誌, **51**(1987), p.174
- 11) A.J.Kumnick and H.H.Johnson: Acta Metall., **25**(1977), p.894
- 12) H.H.Johnson and R.W.Lin: Hydrogen Effects in Metals, ed. by I.M.Bernstein and A.W.Thompson, (1983), p.3[The Metall. Soc. AIME]
- 13) A.J.Kumnick and H.H.Johnson: Acta Metall., **28**(1980), p.33
- 14) John P.Hirth: Metall. Trans., **11A**(1980), p.861
- 15) J.L.Lee and Jai Young Lee: Met. Sci., **17**(1983), p.426
- 16) 山川宏二, 南野康幸, 松本桂一, 米沢俊一, 吉沢四郎: 材料, **29**(1980), p.1101
- 17) 早川泰弘, 小野昭紘, 鈴木信一, 宇野暢芳: 鉄と鋼, **77**(1991), p.1837
- 18) D.Brooksbank and K.W.Andrews: Production and Application of Clean Steels, ISI, (1982), p.186
- 19) 富田恵之: 材料, **40**(1991), p.663
- 20) C.J.McMahon, C.L.Briant and S.K.Banerji: Fracture 1977, ICF4, **1**(1977), p.363
- 21) N.Suzuki, T.Miyagawa, S.Gotoh and T.Takahashi: Wire Journal International, (1986) Nov., p.36