

合金化溶融亜鉛めっき皮膜の圧縮応力場における 塑性変形挙動

宗兼 圭司*・布村 欣也*・高杉 隆幸*2

Plastic Deformation of Galvannealed Coating in Compressive Stress

Keiji MUNEKANE, Yoshinari NUNOMURA and Takayuki TAKASUGI

Synopsis : Deformation response such as plastic deformation in galvannealed coating layer under Vickers indentation, uniaxial compression and rolling deformation was investigated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis for measuring half width value of diffraction peaks. In the region around Vickers indentation hole, initiation and subsequent propagation of the cracks were not observed but extrusively developed protuberance was observed. This result suggests that plastic deformation caused by the Vickers indentation takes place in the coating layer. In uniaxial compression and rolling deformation, thickness reduction of the coating layer parabolically increased with increasing specimen (coating+Fe-substrate) reduction, suggesting that macroscopic plastic deformation takes place in the coating layer. Also, it was found in these deformation modes that the interface between coating layer and Fe-substrate changes to irregularly shaped plane as the deformation increases, accompanied with many cracks in the coating layer. By the X-ray analysis for the specimens subjected to uniaxial compression and rolling deformation, it was shown that the apparent plastic deformation takes place not only in δ_1 -phase layer but also in Γ -phase layer.

Key words: galvannealed coating; plastic deformation; lap-shear test; compressive stress.

1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は優れた耐食性、塗装性、溶接性を持ち、自動車車体を始めとして多くの分野で広く用いられている。亜鉛めっき皮膜は、皮膜自体が溶解することで地鉄基盤を保護するが、合金化処理を施すことでいっそう耐食性が向上するために、合金化めっきが現在多用されている。めっき皮膜は数種の金属間化合物相から構成されており、その構成相としては地鉄基盤から Γ (Fe₃Zn₁₀-bcc), Γ_1 (Fe₃Zn₂₁-fcc), δ_{1k} (FeZn₇-hexagonal), δ_{1p} (FeZn₁₀-hexagonal), ζ (FeZn₁₃-monoclinic)相が挙げられる¹⁻³⁾。これらの金属間化合物相は地鉄基盤に比べて変形能が劣るために、プレス成型等の過酷な変形条件において、地鉄基盤の変形に追従できずパウダリング(粉状の剥離)やフレーキング(片状の剥離)といった剥離現象を引き起こし、耐食性、塗装性の劣化につながるだけでなく、プレス金型に堆積した粉末が加工材を傷つけてしまうという問題点が挙げられている。

合金化溶融亜鉛めっき皮膜の加工性は皮膜構造に大きく依存していることが知られている。浦井ら⁴⁾はめっき層構造に及ぼす合金化条件について調査し、表層に ζ 相が存在

する場合、 ζ 相の軟質性のためにパウダリング特性は向上すると報告している。また、櫻井ら⁵⁾はせん断引張り試験とドロビーボード試験を併用し、耐パウダリング性は界面の剥離強度に依存し、 $\Gamma_1/(\Gamma_1+\Gamma)$ の値が大きくなると剥離強度は上昇し、耐パウダリングは向上することを見出した。また、徳永ら⁶⁾は曲げ試験を行い、圧縮部の歪みによるき裂は、 $(\delta_1+\Gamma)$ 相および Γ 相から発生し、皮膜の密着性は Γ_1 相の厚さ、もしくは Γ 相の生成形態に依存していると報告している。皮膜構造を決定する因子は多く存在し、下地の鋼種、合金化温度、浴中Al濃度などについて検討されている⁷⁻⁹⁾。

著者らは溶融亜鉛めっき鋼板を用いた3点曲げ試験法による最近の研究で¹⁰⁾、引張り応力が働く皮膜側では、 δ_1 相からき裂が入り Γ -地鉄界面に沿って剥離する挙動を、一方、圧縮応力が働く皮膜側では、 δ_1 相からき裂が入り、 δ_1 相内で剥離するか、 Γ 相内もしくは Γ -地鉄界面に沿って剥離する挙動のいずれかであることを観察した。このとき、圧縮応力が働く皮膜中では、き裂あるいは剥離の発生・進展に先立ち明瞭な塑性変形を示すことを、変形前後の皮膜中に存在するマーカー間距離を計測するといった‘疑似 in-situ 法’により明らかにした。同時にまた、引張り応力

平成16年3月31日受付 平成16年7月6日受理 (Received on Mar. 31, 2004; Accepted on July 6, 2004)

* 大阪府立大学大学院生 (Graduate Student, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho Sakai 599-8531)

*2 大阪府立大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University)

† 組織学的ならびに結晶構造学的に Γ と Γ_1 ならびに δ_{1k} と δ_{1p} を識別することは必ずしも容易ではないため、本論分の以下の記述では、特別の断りの無い限り、 $\Gamma+\Gamma_1$ を単に Γ 、 $\delta_{1k}+\delta_{1p}$ を単に δ_1 と表記する

が働く皮膜側では塑性変形が全く生じていないことも観察した。このように、溶融亜鉛めっき皮膜が塑性変形するという知見は、これまで全く報告されておらず、また、プレス成形性ならびにそれらに伴うパウダリングやフレーキングといった現象に対して新しい問題点を投げかける点からも意義深い。そこで本研究では、あらためて(1)塑性変形の有無、(2)塑性変形が皮膜を構成するいずれの相で生じているのか、また、(3)それらの定量的理解、を目的として、マイクロビッカース圧子による圧痕変形、一軸圧縮変形さらには圧延変形といった圧縮応力が働く条件下で変形した溶融亜鉛めっき皮膜を、走査型電子顕微鏡(SEM)やX線回折法(XRD)により観察する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は板厚0.75 mmのTi添加極低炭素鋼に溶融亜鉛めっき後、773K×80sで合金化処理を施したものを使用した。下地鋼板の化学組成をTable 1に示す。また、Table 2にはめっき皮膜の付着量と合金皮膜の化学組成を示してあり、試料裏表面で顕著な差異がないことが分かる。試料断面の組織観察にあたっては、供試材側面部を鏡面に研磨した後、10%硝酸アルコール液(ナイタール)によりエッチングを行い、皮膜と地鉄の界面付近をSEMにより観察した。

2.2 マイクロビッカース硬さ、圧痕観察

供試材を水を使わずに $20 \times 5 \times 0.75 \text{ mm}^3$ の大きさに切り出し、板厚側面を表にして樹脂埋めした後、約1 mm研削してから、ダイヤモンドペーストで鏡面に仕上げた。その後マイクロビッカース硬度試験計を用いて、めっき皮膜部、地鉄部および皮膜-地鉄界面に圧痕を打ち込み、き裂発生の有無や圧痕の形状等を観察することで皮膜の塑性変形挙動を評価した。圧痕は荷重10 gf-5sの条件で打ち込んだ。また、その際皮膜と地鉄部の硬さも同時に測定した。硬さは10点以上の測定値の平均より求めた。

2.3 圧縮応力下での皮膜の変形挙動の調査

圧縮応力下での皮膜の変形挙動の解析のために、一軸圧縮および冷間圧延を行い、その後SEMにより試験片表面ならびに側面部の観察を行った。一軸圧縮変形は、供試材を $5 \times 5 \times 0.75 \text{ mm}^3$ ならびに $3 \times 3 \times 0.75 \text{ mm}^3$ の大きさに切り出したものを試験片とし、常温において負荷速度0.1 mm/minで行った。試験前後における試験片の厚さを計測し、そこから圧縮試験片全体としての歪みを算出した。得られた歪みはそれぞれ0.1、0.3であった。圧縮試験後に、アルコール洗浄し、SEMにより試験片表面部を観察した後、樹脂埋めし、めっき皮膜の断面についてもSEM観察を行った。このとき、孔食等の恐れがあるため、エッチング処理は行わずに観察した。さらに、圧縮試験前後での

Table 1. Chemical composition of steel substrate.

C	Si	Mn	P	S	Al	Ti
0.002	0.008	0.1	0.01	0.006	0.024	0.051

Table 2. Coating weight and chemical composition of coating layer.

	Coating weight (g/m ²)	Chemical composition (mass%)		
		Zn	Fe	Al
Front side	102.4	88.37	11.04	0.59
Back side	110.4	88.97	10.51	0.52

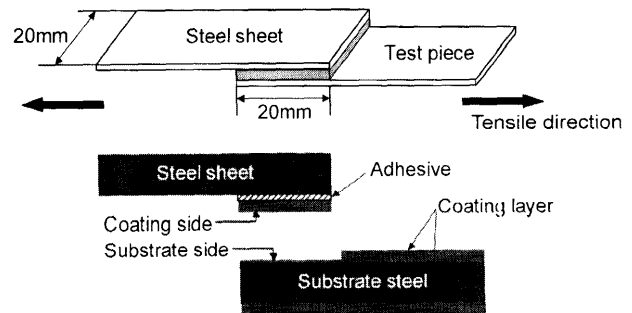


Fig. 1. Schematic illustration of lap-shear test.

めっき皮膜の厚さを界面に沿って一定間隔で計測し(約30点計測)、皮膜の変形量を調査した。同時に、き裂の発生状況も観察した。一方、圧延変形は $20 \times 50 \times 0.75 \text{ mm}^3$ の形状に切り出した試験片を用いて行い、圧延試験片全体として6%、15%、30%の圧延率を与え、一軸圧縮試験材と同様の調査を行った。

2.4 各金属間化合物相の塑性変形量の評価

めっき皮膜を構成している各金属間化合物相の塑性変形量を、圧延前後の試料を用いて、X線回折ピークの半幅幅より算出した。ここでは、試料の作製条件として二つの方法を採用した。一つには、皮膜層のほとんどを占める δ_1 相(後述)の変形量の評価をするときには、圧延後も鉄基盤に密着している溶融亜鉛めっき皮膜表面においてX線回折を行った。二つには、鉄基盤に隣接しかつ極薄い層からなる Γ 相(後述)の変形量の評価をするときには、鉄基盤より人為的に剥離させた皮膜を用いて、それらの鉄基盤との界面側においてX線回折を行った。後者の試料は、Fig. 1に示すようなせん断試験により採取した。すなわち、エポキシ系接着剤にて合金化溶融亜鉛めっき鋼板と鋼板とを指で押さえることにより接着し、24h放置し接着剤を固化させた後、さらに、373Kで30min焼き付けることにより十分な接着強度を得た。この時、接着剤の厚さは約5 μm となっていた。その後、常温にて1 mm/minのクロスヘッド

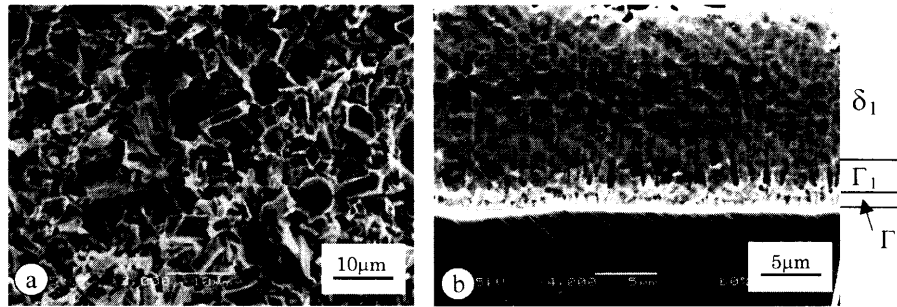


Fig. 2. Initial microstructure of GA coating layer. (a) Surface and (b) cross section.

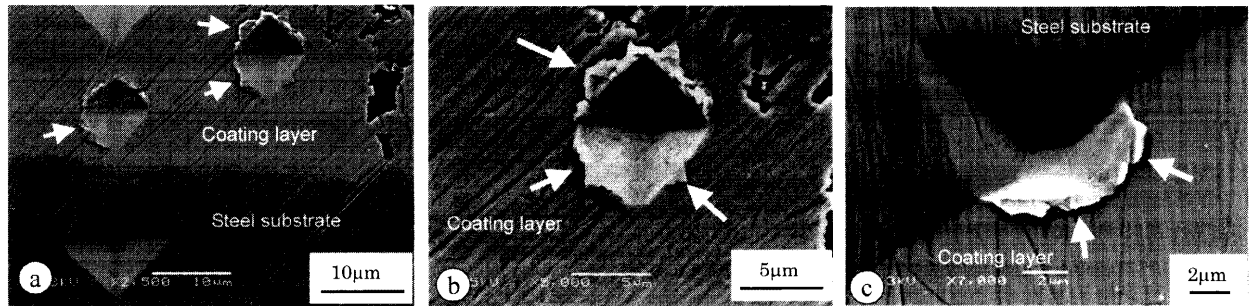


Fig. 3. SEM images of an indentation in cross section of coating layer and steel substrate.

速度でせん断状の変形を与えることによりめっき皮膜を剥離させた。これらの剥離させた試料についてはさらに、皮膜-地鉄界面の構造解析のために、皮膜側(coating side)と地鉄側(substrate side)についてSEM観察も行った。これらの2種類の試料についてのX線回折は、Cu対陰極、40kV管電圧、150mA管電流、0.02°/minの走査速度の条件で行った。ここで、 δ_1 相ならびに Γ 相についての変形量の評価すなわち半価幅の算出に当たっては、各皮膜構成相あるいは鉄基盤からの回折ピークが重畳しない独立した回折ピークを用いた。すなわち、 δ_1 相については(330)回折線($2\theta=42.27^\circ$)¹¹⁾、 Γ 相については(222)回折線($2\theta=34.51^\circ$)を用いておのおの行った。その際、これらのピークの高角度あるいは低角度側で他のピークとのかぶりが多かれ少なかれ生じるため、最小二乗近似して求めた放物線に基づく積算強度等の手法により定量的な半価幅を計測した。

3. 実験結果および考察

3.1 めっき皮膜組織

本研究で用いた合金化溶解亜鉛めっき鋼板の初期組織をFig. 2に示す。Fig. 2(a)は試料表面部を、Fig. 2(b)は側面部を示している。ここで、平行四辺形に近い形状からなる結晶粒、ならびに、六角形に近い形状からなる結晶粒は、おのおの単斜晶である ζ 相、ならびに、六方晶である δ_1 相と推察される¹²⁾。Fig. 2(a)はそれぞれの相が混在していることを示し、試料表面部には ζ 相が薄く存在している。Fig. 2(b)より、地鉄直上には薄い Γ 相が、その上部には柱状の

Γ_1 相が、さらに残りの上層部には柱状の δ_1 相が存在していることが分かった¹⁰⁾。また、めっき皮膜の大部分は δ_1 相で占められていることが確認できた。皮膜と地鉄の界面の形状は直線的であり、整合的に密着しているのが分かる。しかし、めっき表面の形状ならびにめっき皮膜の厚さに関しては、局所的に大きく変動しており、不均一な皮膜構造となっていた。

3.2 マイクロビッカース硬さ、圧痕観察

Fig. 3に試料側面部に打ち込んだマイクロビッカース圧痕のSEM写真像を示す。ビッカース硬さの結果は、地鉄部がおよそ120Hv、皮膜部がおよそ260Hvの値を示した。バルクでの δ_1 相から求めた硬さの報告値がおよそ300Hv¹²⁾であることを考えると、本実験で得られた硬さの値は妥当な結果とおもわれる。

Fig. 3(a)より、地鉄に打ち込んだ圧痕と皮膜中に打ち込んだ圧痕とはその形状が明らかに異なっていることが分かる。地鉄部に打ち込んだ圧痕は延性材料における圧痕のように、四面体形状の窪みを生み、体積流動は長範囲にわたって行われていると考えられる。一方、Fig. 3(b)には、皮膜部分に打ち込んだ圧痕の高倍率のSEM写真像を示す。圧痕の周囲にはき裂の発生も観察されず、まるで圧痕内部から突き出し状に塑性流動したと思える隆起(図中に矢印として示す)が明瞭に観察された。これは、金属間化合物相から構成されるめっき皮膜自体が塑性変形能を有していることを示している。

塑性流動的な変形は、圧痕下部に形成される応力場が単なる圧縮応力場ではなく静水圧応力場であるため、さらには、

各金属間化合物相が鉄基盤上に薄く存在しているため、すなわち薄膜効果のために生じている可能性もある。さらに、めっき層-地鉄界面極近傍でも (Fig. 3(c)) 同様の変形挙動が確認され、 δ_1 相のみならず Γ 相 (あるいは Γ_1 相) においても塑性流動が生じていることが示された。

3.3 一軸圧縮応力下での皮膜の変形挙動

Fig. 4に圧縮歪み30%与えた時の試料表面および側面部のSEM写真像を示す。応力の負荷方向は図中に矢印として示している。Fig. 4(a)からは、皮膜表面に凹凸状に存在していた結晶粒が圧縮治具の接触により押しつぶされている様子が分かる。圧縮率の増加に伴い、平坦化した領域の面積が増加していることが確認できた。圧縮によるめっき皮膜表面の平坦化は、表面付近に存在する比較的軟質である δ_1 相¹²⁾での顕著な塑性変形のみならず、 δ_1 層の凸部が押しえられ変形し、地鉄に食い込むため、さらには、 δ_1 相が塑性流動を起こしたためと考えられる。

Fig. 4(b)の側面部の写真からも、著しい変形が皮膜層において生じている痕跡を確認することができた。凹凸に富む初期表面層構造が圧縮により平坦化している。しかし一方で、はじめ直線状であっためっき層-地鉄界面が凹凸に変化していることが観察できる。めっき層が地鉄に比べて極めて硬いため、凹凸に富む変形前の皮膜表面層の形状

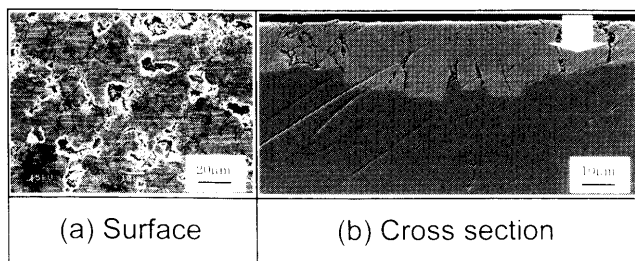


Fig. 4. SEM images of coating layer after compression test. (a) Surface and (b) cross section.

が、めっき層-地鉄界面にあたかも転写されたような様相を見ることができる。ここで、膜厚の薄い箇所では、多数のき裂が発生しているのに対し、膜厚の厚い箇所では、き裂の発生はあまり認められなかった。大きく深いき裂は厚みの変動が著しい箇所 (すなわち凹凸の境目) で発生していることが分かる。しかし、界面に沿って伝播するき裂の発生は確認できず、界面剥離は観察されない。また、き裂のほとんどは、皮膜表層まで突き抜けることはなく、多くの場合表層付近で止まっていた。

3.4 圧延変形による皮膜の変形挙動

Fig. 5に圧延した試料の表面(a)、縦断面(b)、横断面(c)のSEM像を示す。縦断面における圧延方向を図中の矢印として示してある。横断面における圧延方向は紙面に垂直な方向となっている。圧延変形の場合も一軸圧縮試験の場合と同様に、皮膜の剥離は観察されなかった。皮膜表面では、皮膜自体が押しつぶされ、圧延方向と垂直にき裂が入っているのが観察される。これは皮膜が圧縮と同時に矢印の方向に引張りの力を受けているためである。縦断面では、引っ張り応力によるき裂の発生が数多く観察され、それらが皮膜-地鉄界面から皮膜の表層まで突き抜けていることが分かる。このように、縦断面でのき裂の発生と伝播の様相は、3点曲げした試料の引張り側面部での皮膜で観察した結果¹⁰⁾とも一致している。一方、横断面では、一軸圧縮試験試料と酷似した様相を観察することができる。この変形の場合でも、皮膜の厚みの変動が激しい箇所 (凹凸の境目) から深く大きなき裂が発生していたが、ほとんどの場合表層まで達することはなかった。

圧延といった激しい加工条件にもかかわらず、皮膜のほとんどが残存していた。この場合、界面が凹凸化するために却って、界面に沿ったき裂の進展がしにくくなり、界面剥離に至らなかったと考えられる。このように、パウダリングやフレーキングといった剥離現象は界面の構造 (形態)

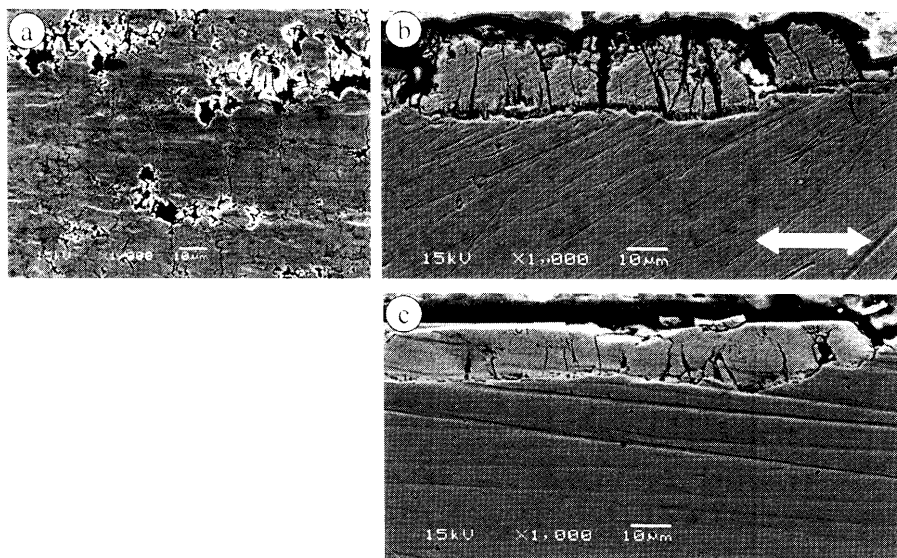


Fig. 5. SEM images of GA coating layer after rolling. (a) Surface (b) longitudinal and (c) transverse sections.

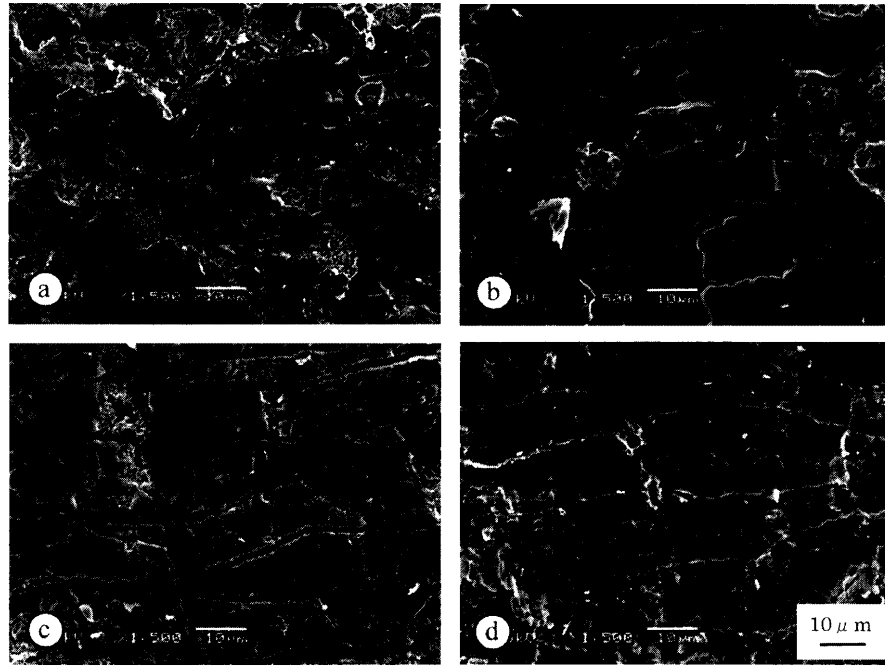


Fig. 6. SEM image of GA coating layer after lap-shear test for undeformed sheet ((a) coating and (b) substrate sides) and deformed sheet ((c) coating and (d) substrate sides).

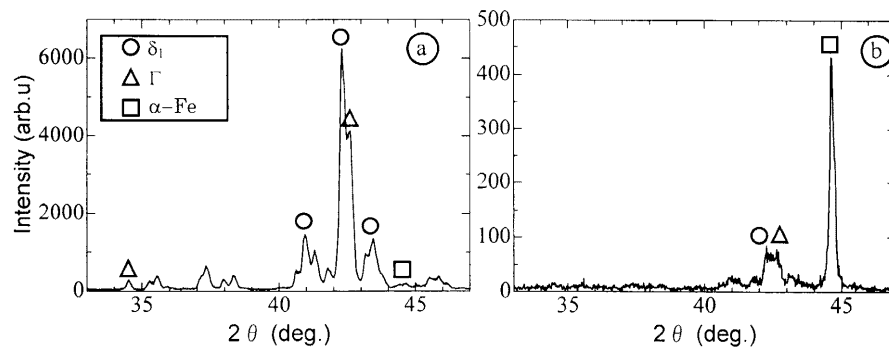


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of (a) coating side and (b) Fe-substrate side of fractured specimen which was not subjected to rolling deformation.

と大きく関わっているように思われる。

3・5 変形前後での界面の構造解析

圧延しない試料と圧延した試料の皮膜を剥離させて露出しためっき層-地鉄界面における組織写真を Fig. 6 に示す。圧延変形の有無によらず、皮膜の剥離面積に差異はほとんどなく、全面剥離していることが目視できた。圧延変形しない試料では、地鉄側で α -Fe 結晶粒寸法とその形状に対応する模様が認識できるものの、皮膜側ではこれといった特徴的な模様を認めることができなかった。これに対して、圧延変形した試料の皮膜側では圧延方向と垂直な方向におよそ $10\ \mu\text{m}$ の間隔でき裂が存在していることが分かる。これに対応して、地鉄側でも線状模様がほぼ同間隔で存在することが確認できる。これらのき裂は、Fig. 5(b)において顕著に観察される引張り応力によるき裂に対応していると考えられる。Fig. 7 には、未変形試料を用いて、剥離して露出した皮膜-鉄基盤界面における皮膜側と地鉄側から測

定した X 線回折パターンを示す。皮膜側 (Fig. 7(a)) では、主に δ_1 相と Γ 相 (もしくは Γ_1 相) のピークが観察されたが、地鉄側ではそれらのピークはほとんど確認できず、 α -Fe のピークが主に観察された。圧延した試料を用いた X 線回折の結果も皮膜側と地鉄側共に同様の回折ピークが観察される。このように変形によって剥離の経路とその結果としての剥離面が変わっているという可能性はほとんどない。これらの事実は、一軸圧縮応力あるいは圧延変形では、皮膜中に発生した (あるいはしていた) 亀裂の大部分は皮膜-鉄基盤界面に至り、やがてこの界面に沿って進展し剥離していることを意味する。

3・6 皮膜の塑性変形挙動

皮膜中の塑性歪み量を定量的に求めるために、一軸圧縮や圧延変形による平均皮膜厚さの変化を計測した。各圧縮率ならびに圧延率における初期皮膜厚さからの減少率を Fig. 8 に示す。両変形において、変形初期ではその変化は

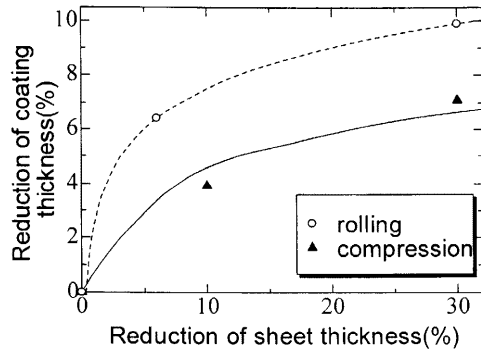


Fig. 8. Relation between reduction of coating thickness and sheet thickness.

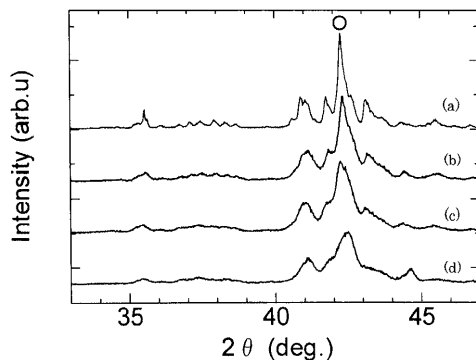


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of coating surface. Specimens are rolled to (a) 0% (b) 15% (c) 30% and (d) 50%.

大きく、その後、徐々に飽和していく傾向にある。ここで、圧延の方がより大きな皮膜厚さの減少率を示していた。これは一軸圧縮試料よりもき裂の発生が著しいため、見掛け上より大きな塑性変形量をもたらされたためと考えられる。

Fig. 9に圧延に伴う鉄基盤に密着している皮膜表面側からのX線回折パターンの変化を示す。 $\delta_1(330)$ ピークに着目すると、変形前シャープであったものが、変形後に幅の広がり、高角度側へのシフトが見られる。この現象から、原子の位置をわずかに移動させる微視的な変形と、格子全体を小さくする巨視的な変形が生じていることが示唆される¹⁴⁾。この回折ピークについて、各圧延率での半価幅を測定し、変形前の半価幅との比として表したものをFig.10に示す。同様に、剥離させて準備しためっき皮膜を鉄基盤側からX線回折を行って求めた $\Gamma(222)$ ピークについて半価幅を測定した結果も同時に示している。これらの曲線はFig. 8で示した膜厚の変化よりもとめた各相の巨視的塑性変形量によく対応している。つまり、圧縮応力下における主要な変形機構として塑性変形を考えることができる。また、 δ_1 相より塑性変形能は劣るものの Γ 相も塑性変形能を有していると考えられる。

このように、巨視的ならびに微視的にも皮膜を構成している δ_1 相および Γ 相において塑性変形が生じていることが

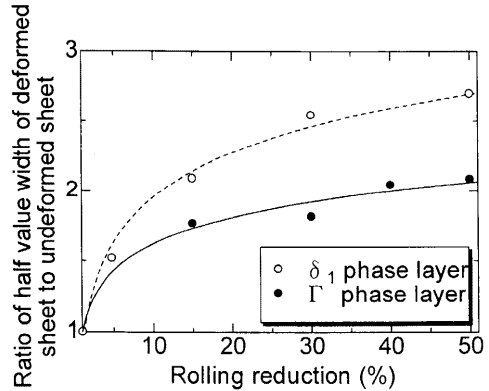


Fig. 10. Relation between rolling reduction and half-value width for δ_1 and Γ phase layers.

明らかとなり、それらは皮膜の変形や破壊さらには剥離現象に大きく関与していることが示唆される。しかし、そのメカニズム、すなわち塑性変形が転位によるすべり変形、双晶変形、応力あるいは歪み誘起変形、さらには粒界すべりによるものなのかはいまだ不明のままである。今後はTEM等による直接観察の必要性がある。

4. 結言

ビッカース圧痕、一軸圧縮変形ならびに圧延変形といった圧縮応力場を負荷したときのめっき皮膜の力学応答、特に塑性変形挙動について、走査型電子顕微鏡ならびにX線回折ピークの半価幅を用いて検討し、以下のような結果を得た。

(1) ビッカース圧痕周りには、亀裂の発生や伝播が観察されず、塑性流動したと想定される突き出し状の隆起が観察された。

(2) 一軸圧縮変形ならびに圧延変形では、加えた変形量に応じて皮膜厚さの減少が観察され、塑性変形が生じていることが認められた。これにより推算した皮膜の変形量は、変形量の増大とともに放物線的に増加し、試料全体(鉄基盤+皮膜)に加えた塑性歪みの1/3にも対応する値を示していた。

(3) 一軸圧縮変形ならびに圧延変形では、皮膜中にき裂が発生し、また、皮膜-鉄基盤界面が凹凸に富む形状に変化するものの、界面剥離には至ることはなかった。

(4) 一軸圧縮変形ならびに圧延変形した試料では、皮膜を構成する δ_1 相のみならず Γ 相においても、変形量の増大とともに放物線的に増加する巨視的塑性変形に加えて原子の位置をわずかに移動させる微視的な変形が生じていることを認めた。

文 献

- 1) M.A.Ghoniem and K.Lohberg: *Metall*, **26** (1972), 1026.
- 2) T.B.Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 2, ASM, Metals

- Park, OH, (1986), 1128.
- 3) M.H.Hong and H.Saka: *Scr. Mater.*, **36** (1997), 1423.
 - 4) M.Urai, M.Arimura, M.Terada, M.Yamaguchi, H.Sakai and S.Nomura: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 971.
 - 5) M.Sakurai, L.W.Zhang, Y.Tajiri and T.Kondho: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 979.
 - 6) Y.Tokunaga, M.Ymada and T.Haneda: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 997.
 - 7) A.Nishimoto, J.Inagaki and K.Nakaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 989.
 - 8) T.Nakamori, T.Sakane, C.Sudoh and A.Shibuya: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 963.
 - 9) M.Arai, T.Nakamori, Y.Adachi and T.Usugi: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 1649.
 - 10) Y.Nunomura and T.Takasugi: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 454.
 - 11) P.J.Gellings, E.W.Bree and G.Gierman: *Z. Metallkd.*, **70** (1979), 312.
 - 12) Y.Tokunaga and M.Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 1727.
 - 13) S.Ohbe, K.Asakawa and K.Tano: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1974), 705.
 - 14) B.D.Cullity 著, 松村源太郎訳: X線回折要論, アグネ, 東京, (1978), 261.