

鉄鋼顕微鏡試料の電解研磨について

Electrolytic Polishing of Microsection of Iron and Steel

菊田 光 男* 塩谷 義 雄*

内 容 梗 概

顕微鏡試料は従来エメリーペーパー、バフ研磨等の機械的研磨法により作製されてきたが、この方法はある程度の熟練とかなりの時間を要する。本文は試料研磨の能率化を計る目的で各種炭素鋼および20数種の特殊鋼につき電解研磨の研究を行つた結果を述べたものである。

すなわち普通、電解研磨には直流が用いられるが、筆者らは交流電源を用い、3種の磷酸系電解液を用いて大部分の鋼種の電解研磨に成功した。また電解研磨は研磨能率を高めるのみならず、機械研磨でしばしば生ずる Beilby Layer などの問題も生ぜず、正確な組織を現出することを確めた。

装置はありあわせのビーカ、スライダックなどを組合わせたものであるが、鋼種によつては現在販売されている高価な輸入品と比較して決して劣らぬ研磨面がえられる。なお非金属介在物その他二、三の問題に関しては、さらに検討の必要がある。

〔I〕 緒 言

顕微鏡試料の研磨法は金相学が生れて以来、あまり進歩の実績がないもの一つであり、これの能率化は関係従事者にとり多年の念願であつた。筆者等も数年来、多数の検鏡試料を処理するに当り多大の労力と貴重な多くの時間を費し、なんとかして試料磨きだけでも仕事の迅速化を計りたいと種々試みてきた。1931年 Jacquet により発見されて以来、近年に至りようやくその価値を認められた電解研磨法は上記の問題を解決する上に一つの光明を与えたものである。最近は Disa-Electropol, Electropolisher などの優秀な電解研磨装置が輸入販売され、研究機関その他に利用される傾向にあるが、価格面で利用者はまだ限定されている現状である。また普通、電解研磨には直流を使用し、比較的電源をえやすい交流を採用した例はあまりなく鉄鋼の各種組織に応用した例に至つてはほとんどない。

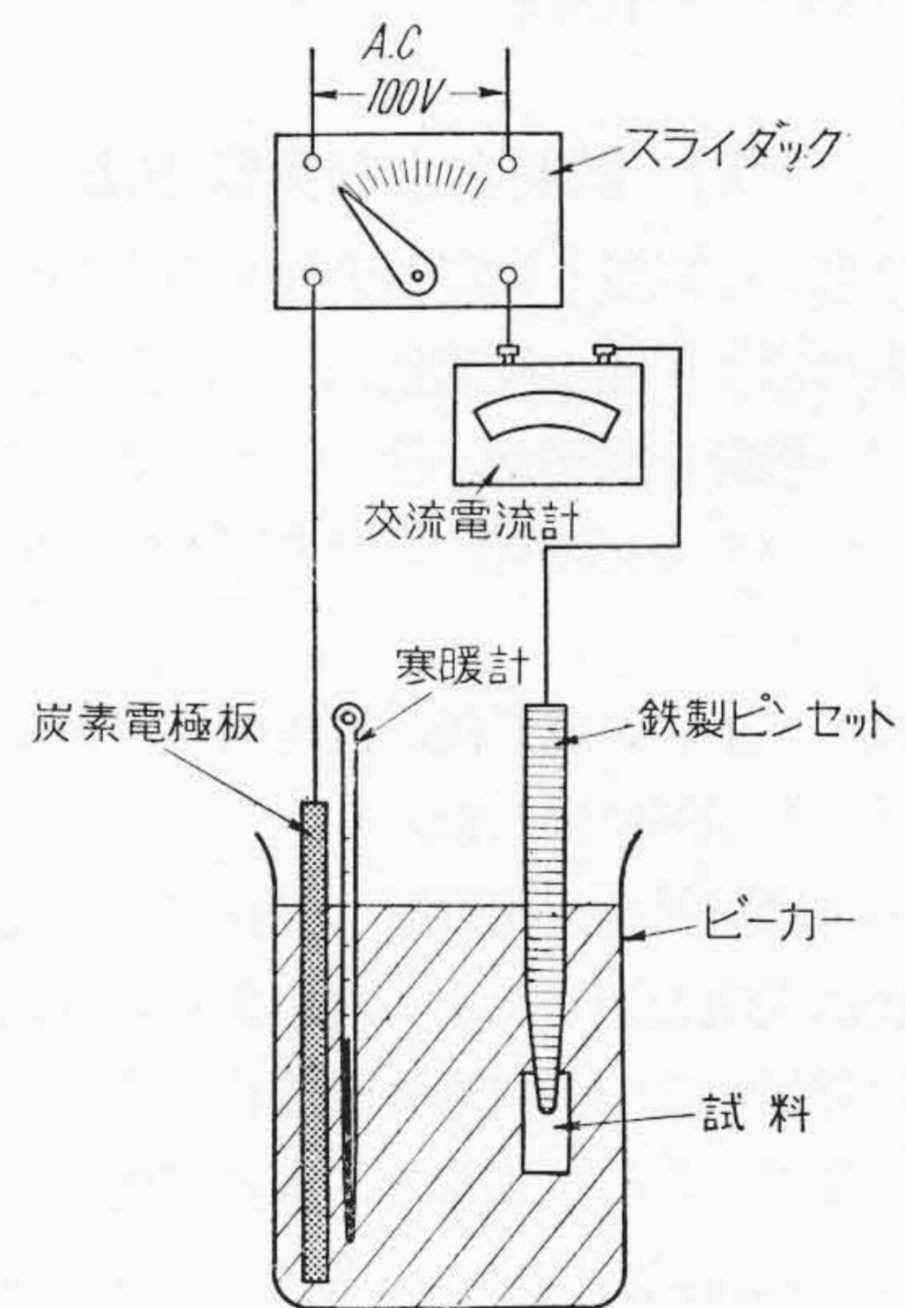
本報は筆者等が過去2年有半、鉄鋼試料の研磨に実験利用してきた交流電解研磨法について述べたもので、簡単な装置と方法および入手容易廉価な薬品を用い、大部分の鋼種を迅速確実に研磨可能である。敢て記し大方諸賢の御批判をえば幸いと考える。

〔II〕 電 解 研 磨 装 置

本研究の当初の目標は従来のエメリーペーパー研磨で最も手数を要する工程を電解研磨で置換えることにおいた。従つて補助的研磨装置としての意味からも簡単、安価かつ入手容易なものが望ましい。電解液は Jacquet 以来、過塩素酸と無水錯酸の混液が広く用いられたが、爆発の危険性と悪臭のため実用性に乏しく漸次他の液に変つている。

また従来電解研磨は直流で行うのが常識であつたが、

* 日立製作所安来工場



第1図 電 解 研 磨 装 置 略 図
Fig. 1. Electrolytic Polishing Apparatus

装置簡素化の見地からは商業用交流を用いれば申分ない。日根氏⁽¹⁾は Al 極を用いその整流作用を利用し、他にも若干交流法にかんする文献⁽²⁾⁽³⁾があるが、いずれも詳細は述べられていない。

第1図は筆者らの現在用いている装置の略図を示す。すなわち鉄製ピンセットの先端を内側に曲げ、その先端のみを残し他の部分に絶縁塗料を施す。ピンセットの先端部に白金を熔接すれば電蝕のおそれがなくなるが、なくても実用にはさしつかえない。このピンセットで試料を保持し、300 cc のビーカに電解液 250 cc (後述) を入れ炭素板電極 (片面 50 mm × 60 mm) と約 40 mm 隔て浸漬する。電極は純鉄板でもよいが、電解液が早く劣化する。場合によつては2ヶ以上のピンセットを用い2ヶ以上の試料を研磨することも可能である。

電源は A.C. 100V 60~, 容量 50W の顕微鏡用トラ

第1表 試料の化学成分
Table 1. Chemical Composition of Specimens

試料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	
E 1	0.04	—	—	—	—	—	—	電磁軟鋼
E 2	0.15	0.22	0.44	0.020	0.009	0.04	—	肌焼鋼
E 3	0.47	0.25	0.22	0.019	0.013	0.04	0.015	
E 4	0.60	0.16	0.21	—	—	—	—	
E 5	0.78	0.43	0.06	0.015	0.013	—	0.013	
E 6	0.85	0.28	0.17	0.023	0.011	—	0.016	
E 7	0.93	0.13	0.37	0.010	—	—	—	
E 8	1.15	0.11	0.14	0.013	0.003	Nil	0.07	白紙二号
E 9	1.28	0.21	0.06	0.013	0.005	0.01	0.015	白紙一号
E 10	1.43	0.52	0.09	0.010	0.010	0.02	0.14	

ンス (0~12V) を用い適当な交流電流計を直に入れた。

〔III〕 試料および実験方法

試料は筆者らの取扱う鋼種が大部分炭素鋼であつた関係上第1表に示す10種の炭素鋼につき、炭素含有量および各熱処理の影響を調べた。他に約20種類の肌焼鋼および特殊鋼についても交流電解研磨の可否について検討した。

各試料はグラインダ成形後、検鏡面をエメリーペーパー4番仕上げとし電解に供した。

電解の方法は試料を所定位置に保持後、電流を通じ、一定時間後に電流を通じたまま液中よりとり出し水で洗滌後、衝風乾燥するか、温湯洗滌後自然乾燥を行つた。

その他の条件すなわち電解液、電流密度、液温および電解時間などは各試料について最適の条件を調べた。

予備実験の結果、本装置では試料寸法 10~20 中であまり変化なくこの範囲内におさめ、さらに実験条件を一定にするため電極間の距離は 40mm 不攪拌としたが、これらの条件はそう厳密さを要求しない。

当初の予定では従来のバフ仕上りの状態にするのが目標であつたが、初めよりかなり良結果をえたので、各試料は電解後、普通の検鏡腐蝕を施しこれを従来のエメリー、バフ仕上りによる同一試料の顕微鏡組織と比較した。電解研磨法は電解腐蝕も可能なことは知られているが、これについても一部実験を行つた。

〔IV〕 実験結果および考察

(1) 電解液

電解液としては多くの種類があるが、本研究では最も入手容易かつ安価な磷酸を母液として用いた。実験の結果各鋼種に応用できる万能液は調整困難であり、鋼種によりある程度電解液の組成を変える必要がある。現在までに使用して有効なる電解液組成を下記する。

(イ) 液	磷酸	100 cc
	硫酸	10 cc
	ゼラチン	2 g
(ロ) 液	磷酸	60 cc
	グリセリン	40 cc
(ハ) 液	磷酸	100 cc
	ゼラチン	3 g

磷酸のみで電解を行うと磷酸鉄などの不動態皮膜を生成し研磨面が黒褐色に覆われる場合がある。(イ)液における硫酸はこの不動態皮膜を溶解し去る目的で加えたものである。これだけでも電解可能であるが、電解液の粘性抵抗を大にし、金属に対する純化学作用 (Pickling action) を阻止する意味で有機剤としてのゼラチンを加える。コロイドは研磨むらを防止し高電流密度 (交流研磨は直流研磨に比し受働態現象が認められず同一電圧でも直流の場合より電流が多く流れる) の使用を可能にした。この(イ)液は新しく調合したものよりある程度使用した方がよい結果をうる。新液では梨地になる場合があり、電流密度範囲も狭くさらに電解腐蝕を受ける場合が多い。この電解液はかなり古くなると分解を生じ、また吸湿稀釈され濃度および粘性も減じ研磨不能となる。粘性を減じた液はゼラチンを加えるとやゝ研磨作用を回復するが、ゼラチンを加え過ぎると粘性抵抗が過大となり、操作中試料に附着し液減りが多く研磨効力も低下する。なお本液は比較的低炭素含有量の試料に好結果がえられるが、タングステンを含む鋼種に対しては不適である。

(ロ)液はグリセリンのみを磷酸に加えたものでその添加量が多いほどよいが、粘性大となり温度上昇を招くから 40% 程度でおさえる必要がある。本液は(イ)液と異なり新液ほど良結果がえられ後述のごとくタングステンを含む鋼種に対しても有効である。他の液に比し粘性大であるから比較的大電流で短時間に研磨できるが、温度は低目に保つ必要がある。耐久性は最もよい。

(ハ) 液はグリセリンの代りにゼラチンを加えたものであり、やはりタンゲステン系鋼種の研磨が可能であるが、粘性や μ 小で電解時間が長く耐久性に乏しい憾みがある。また(イ)液の場合も同様であるが、ゼラチンは水分がないと混和せぬため粘性をある程度犠牲にして濃水溶液として加えるか、母液の水分を利用して長時間攪拌する必要がある。本液も新液で用うる必要があり、たびたび取替えを要するが、最も廉価なのが取柄である。

以上3種の電解液はその粘性の差異により多少電解条件を変える必要があるが、いずれも相当範囲が広いから、電解条件は(イ)液の場合のみを記す。

なお電解腐蝕で検鏡する場合は、電解研磨後、電流密度を約 $1/10$ に下げ、暫く保てば組織が出現するが、顕微鏡組織としては電解研磨後、普通の腐蝕液で処理した方が鮮明であり、電解腐蝕は特殊な試料に用うべきであろう。

(2) 液温および研磨時間

電流密度範囲は液温が高くなると僅かな幅を持つようになり電解溶出量も増加する。したがって研磨時間も短時間でよい。液温は当然粘性と関係があり著しく液温の低い場合は粘性過大となり研磨作用は鈍く電解に長時間を要し研磨面も悪い。また液温が甚だしく高い場合は腐蝕され黒くなる。実験結果より $20\sim 35^{\circ}\text{C}$ の範囲が適当と考えられる。

電解時間はエメリーペーパー04番研磨のもので $1.5\sim 2$ min (30°C)で研磨を終了する。ただし、試料によつても異なり、たとえば炭素量の多いものは低いものに比し短時間で研磨されるが、これは低炭素鋼においてはフェライト量多く不動態皮膜が前者よりも多く発生するためと考えられる。

(3) 炭素含有量の影響

電解研磨の難易は炭素含有量と大なる関係があり、炭素量低い鋼ほど研磨が容易である。すなわち純鉄、亜共析鋼、過共析鋼の順に研磨困難となり電流密度の幅を狭めるが、炭素量が共析成分以上になると急に研磨面は金属光沢を失い、金属顕微鏡で観察すると部分的に組織が現出する。また同一炭素量の鋼でも熱処理が異なると著しく研磨に難易を生ずるが、組織の均一なものほど研磨は容易で電流密度範囲も広く研磨面に光沢がある。

なお材料の機械加工および内部歪の影響も大きく引抜、圧延および鋳造で一方向に加工された材料は加工方向と直角な断面より平行断面の方が研磨容易で仕上面も良好である。

電解研磨は金属合金面の微視的凸部を選択的に溶かすと同様に化学成分の異なる各相に対しても選択性を有する。従つて純粋な金属または化学的に均質な合金に対し

ては鏡面光沢をあたえ、不溶性の不純物あるいは異相を有する金属合金に対しては鏡面光沢を附与せずその金属組織を現出せしめる。

本研究の目的は正確なる顕微鏡組織をうることにあり、のであつて鏡面光沢云々は問題にしない。また純鉄、ステンレスなどを除きほとんどの鋼は理論上からも完全な鏡面光沢をうることはできない。以上の見地より各組織について電解研磨を行つた結果を各々について述べる。

(4) 各種組織と電解研磨

(A) マルテンサイト組織

マルテンサイトは組織が比較的均一なるため容易に鏡面光沢を有する研磨面がえられるが、マルテンサイト中の炭化物粒子は溶出しがたく基地よりや μ 浮出して観察される。電解時間が長いほどこの傾向が大であり、検鏡のさい支障をきたさぬ程度に留める必要がある。また炭化物を含まぬマルテンサイト組織は炭素含有量に関係なく同一の電流密度で研磨しうる。

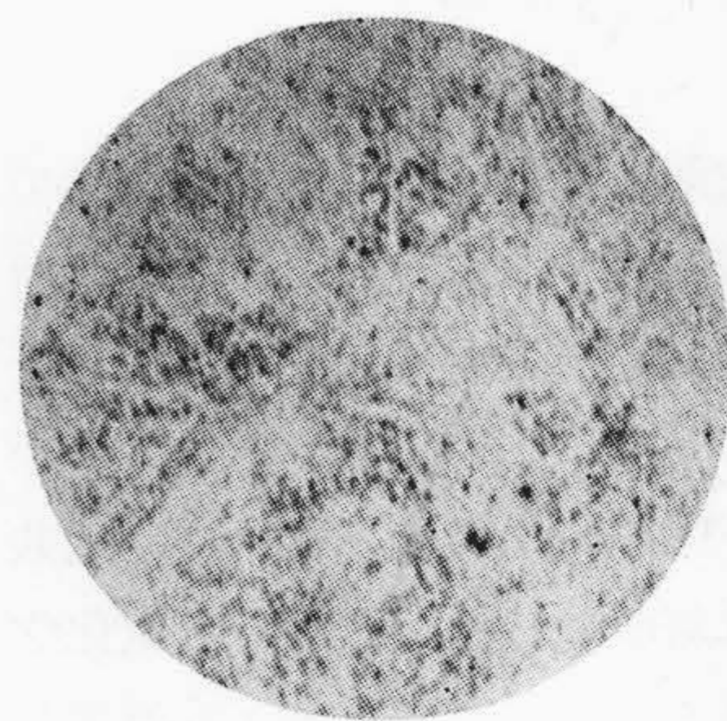
電流密度範囲 $0.05\text{ A/cm}^2\sim 0.6\text{ A/cm}^2$

(液温 $25\sim 35^{\circ}\text{C}$)

第2図は電解研磨のままの組織を、また第3図はこれを3%硝酸アルコールで腐蝕した場合を示す。第4図は同じ試料を普通の機械的研磨した場合でマルテンサイトは電解研磨でも機械研磨でも同一組織をうることを確かめたものである。能率の点からはグラインダ研磨後、検鏡するまでの所要時間約5分である。これに対し従来の機械的研磨法では熟練度により異なるが $10\sim 20$ 分を要するから、約 $1/2\sim 1/4$ の所要時間ですむことになる。

(B) ソルバイト組織

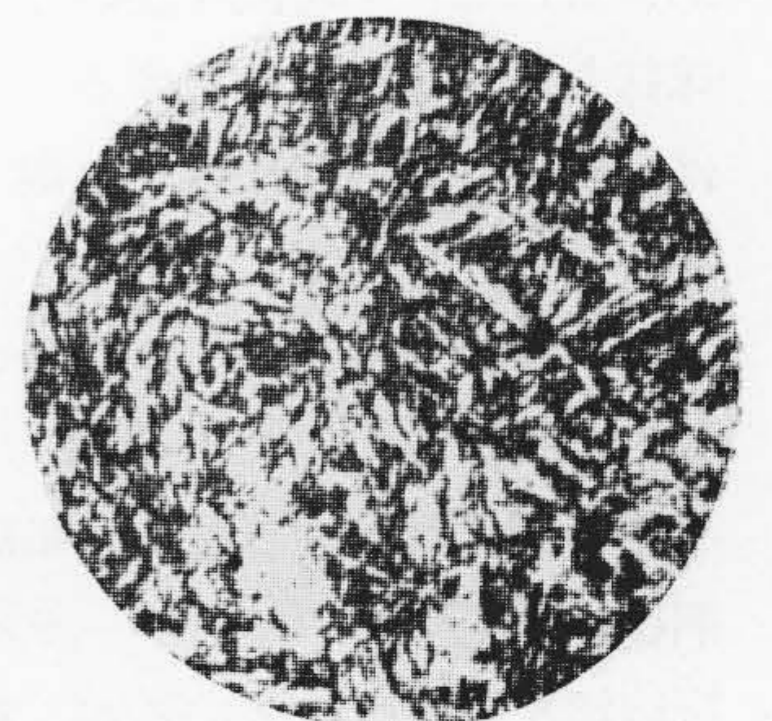
ソルバイト組織はマルテンサイトの場合とほぼ同じ電

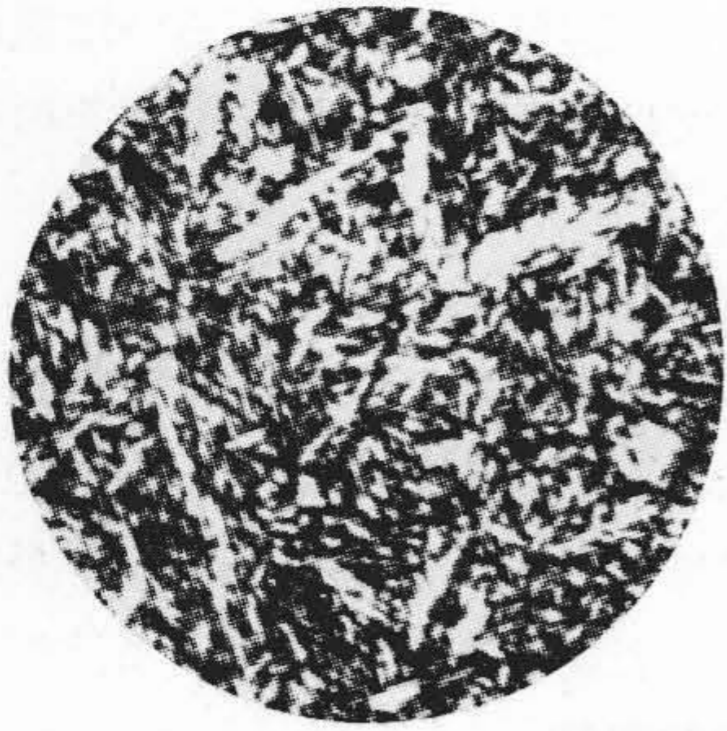


第2図
E-7 試料電解研磨の低
(900°C 水冷) $\times 400$
Fig. 2.
Specimen E-7, Electrolytic Polished; 900°C Water Quenched $\times 400$

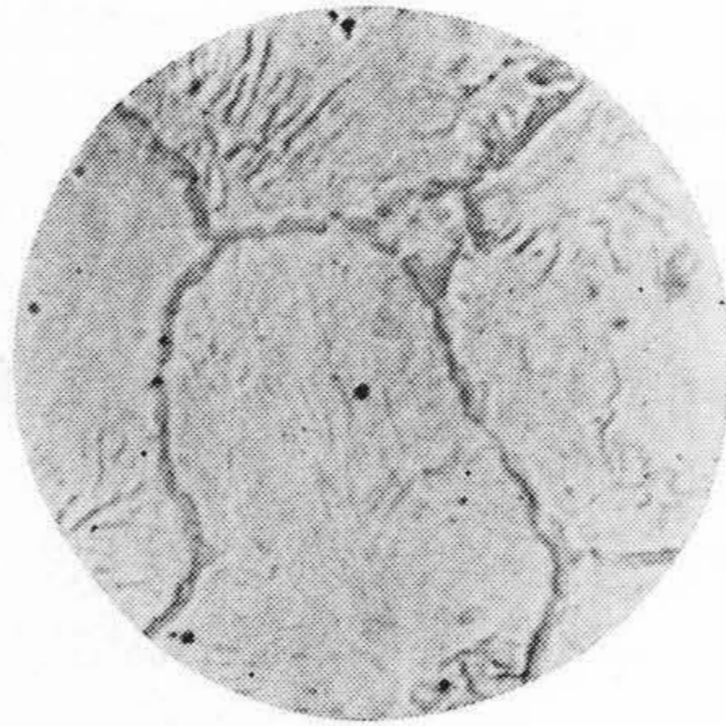
第3図
E-7 試料電解研磨 (第2図のものを硝酸アルコール腐蝕) $\times 400$

Fig. 3.
Specimen E-7, Electrolytic Polished; as Fig. 2; Nital Etched $\times 400$

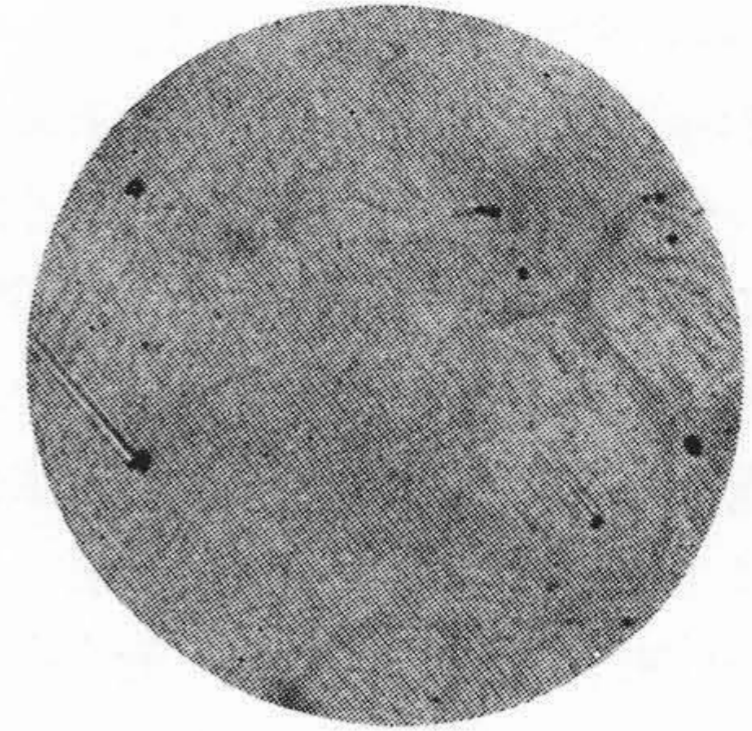




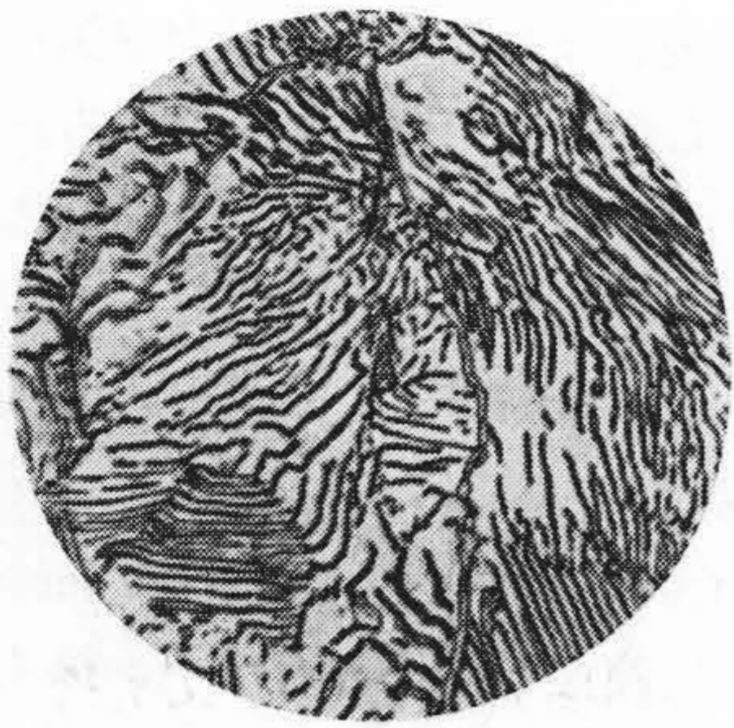
第4図 E-7 試料, 機械研磨, 硝酸アルコール腐蝕 ×400
Fig. 4. Specimen E-7, Mechanical Polished; Nital Etched ×400



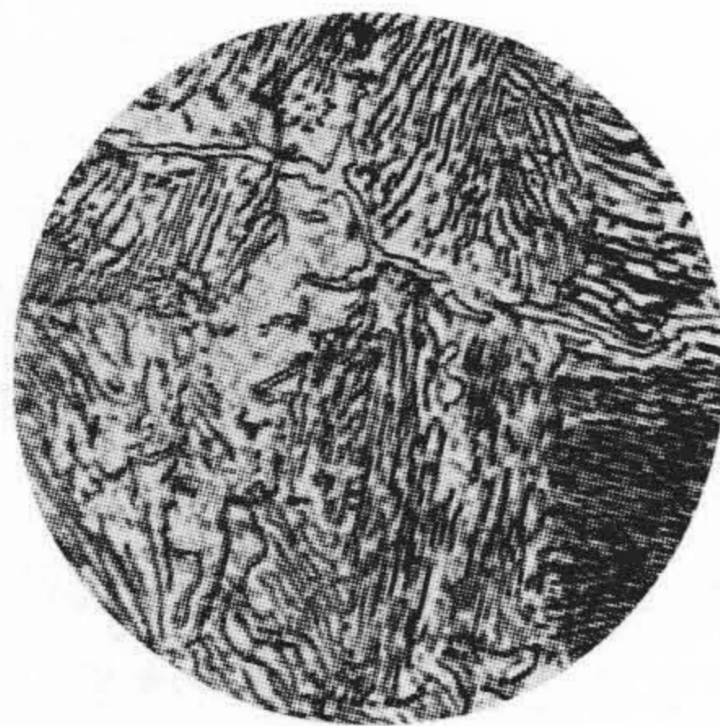
第5図 E-8 試料電解研磨の仮(900°C 徐冷) ×400
Fig. 5. Specimen E-8, Electrolytic Polished; 900°C Slow Cooled ×400



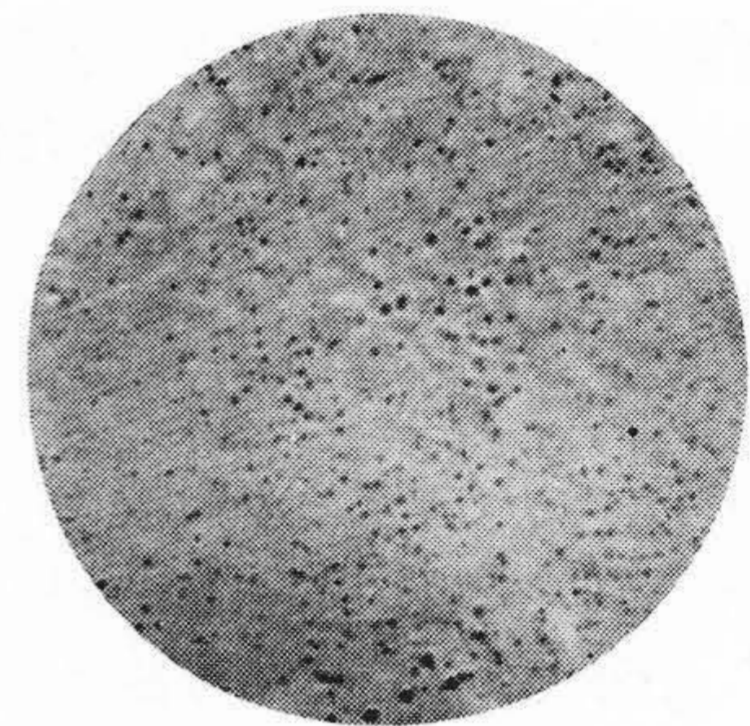
第6図 E-8 試料, 機械研磨の仮(900°C 徐冷) ×400
Fig. 6. Specimen E-8; Mechanical Polished; 900°C Slow Cooled ×400



第7図 E-8 試料電解研磨(第5図の試料を腐蝕) ×400
Fig. 7. Specimen E-8; Electrolytic Polished; as Fig. 5; Nital Etched ×400



第8図 E-8 試料, 機械研磨(第6図の試料を腐蝕) ×400
Fig. 8. Specimen E-8; Mechanical Polished; as Fig. 6; Nital Etched ×400



第9図 E-1 試料, 電解研磨の仮(850°C 徐冷) ×400
Fig. 9. Specimen E-1; Electrolytic Polished; 850°C Slow Cooled ×400

流密度で研磨できるが、焼戻温度が高くなり炭化物の析出量が多くなるに従い研磨困難となる。研磨時間もマルテンサイトの場合と同程度であるが、機械研磨の場合はマルテンサイトの場合より長時間を要する。

(C) パーライト組織

パーライト組織は最も電解が困難で共析炭素濃度までのパーライト組織は炭素量の増すほど光沢を減じ、共析点を越えれば研磨面は多少梨地を呈する。また共析以下のパーライトは選択電解による突出効果が目立たないが、前述のマルテンサイト中の炭化物粒子と同様に過共析鋼の初析セメンタイトは基地フェライトより電気化学的に貴なるため時間をかけるとパーライト地より浮出し球状あるいは網状を呈する。過共析鋼の基地パーライトは電解研磨が過度にならぬ場合はほとんど組織を現出しない。

電流密度範囲 $0.15 \text{ A/cm}^2 \sim 0.3 \text{ A/cm}^2$
(30~35°C)

第5図は電解後無腐蝕の組織で、初析セメンタイトが網状に浮上っている。パーライト中のセメンタイトは選択溶解を多少受けているが、初析セメンタイトのごとく

著しくはない。これに対し第6図は機械研磨を繰返した場合でほとんど組織は現出しない。

第7図は3%硝酸腐蝕した場合で第8図の機械研磨組織と似ているが、網状セメンタイトが僅かに細く現われる傾向がある。たゞしこの機械研磨組織は最終のバフ琢磨と腐蝕を数回繰返した場合でこれについては次項で述べる。

研磨所要時間は5分以内で機械研磨の $1/5 \sim 1/10$ である。

(D) フェライト組織

フェライト組織はマルテンサイトの場合と同様な意味で組織が均一なるため研磨は容易である。また焼鈍試料の場合炭素量0.5%附近まではパーライトが混じっても容易に光輝面がえられる。

電流密度範囲 $0.1 \text{ A/cm}^2 \sim 0.4 \text{ A/cm}^2$
(30~35°C)

第9図は電解のままの組織で多少 Pickling を受けているが inclusion らしいものも見受けられる。第10図はこれを腐蝕した場合であり、第11図は機械研磨後腐蝕を行つた場合であるが、硬度特に小なるフェライト組織は前項のパーライトと同様にバフと腐蝕を数回繰返すが、

よほど慎重に時間をかけて研磨しないと正確な基地が現出せぬ傾向があり、結晶粒界すら現われない場合がある。これは機械研磨中、特にエメリーペーパーの細くなる、あるいは目詰り段階において加工歪層を、またバフ琢磨中に非晶質の流動層すなわち Beilby Layer を生ずるためと考えられるが、この問題については別の機会に報告したい。

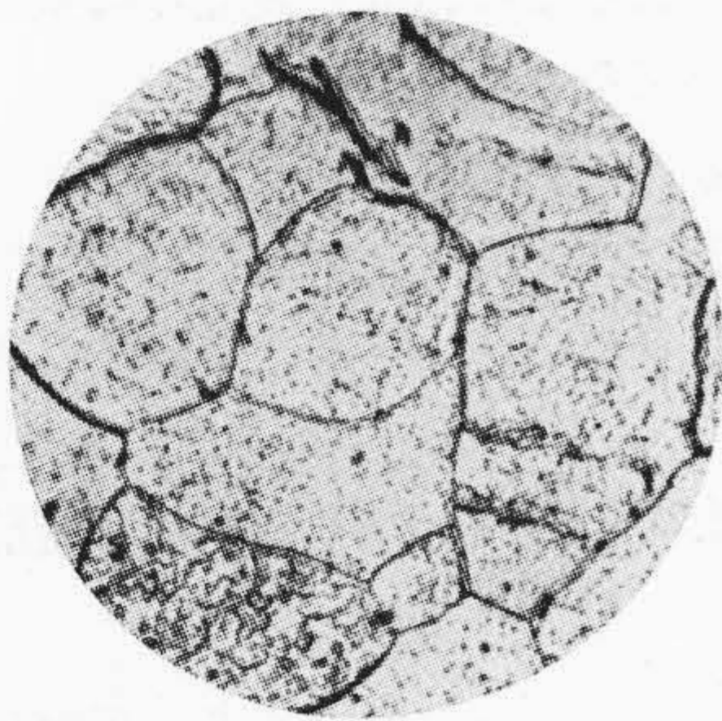
なお純鉄のごとき軟い試料は機械研磨のさい研磨疵を生じやすいが、電解研磨では全然この心配がない。以上の点を考慮すれば、フェライト組織の電解研磨は機械研磨の10数ないし数10分の1の所要時間で足りるものと考えられる。

(E) 黒鉛, 非金属介在物

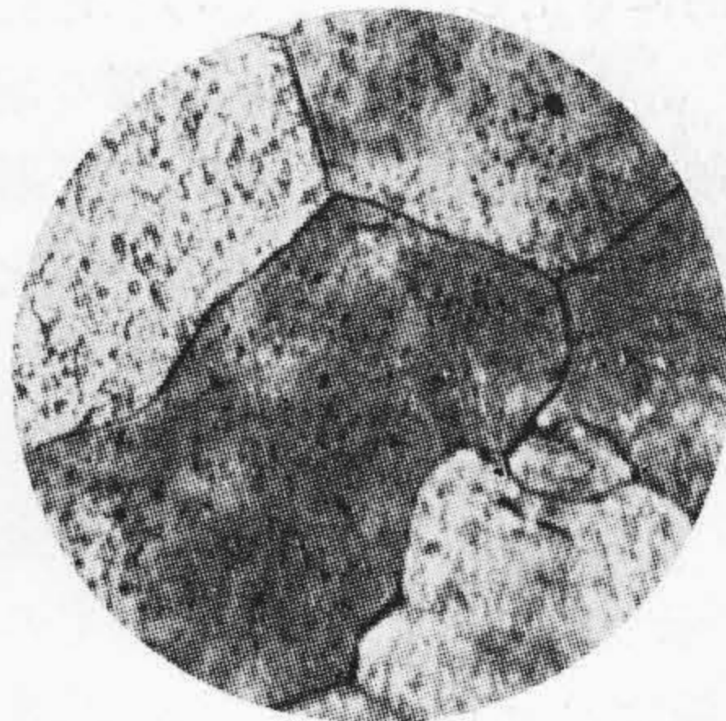
電解研磨法ではフェライトより電気化学的に貴なるセメントサイトを浮出す傾向があることはすでに述べたが、鋼中に黒鉛が存在する場合はその周囲が著しく侵蝕されその大きさが実際より誇張されて観察される。第12図はシリコンを含有する高炭素鋼の黒鉛化組織であるが、通常

の機械研磨では図のごとく基地フェライト、パーライトおよび黒鉛の区別が明らかでない。第13図は同一試料のほとんど同じ部分を電解研磨(ロ液)した場合でフェライト結晶粒、パーライト、黒鉛が明瞭になるが、黒鉛は侵蝕部のため大きく観察される。同図は比較的短時間で研磨できる(ロ)液で研磨した場合であるが、電解時間が長くなると著しく黒鉛境界が電蝕を受け遂には脱落し孔を生ずるに至る。

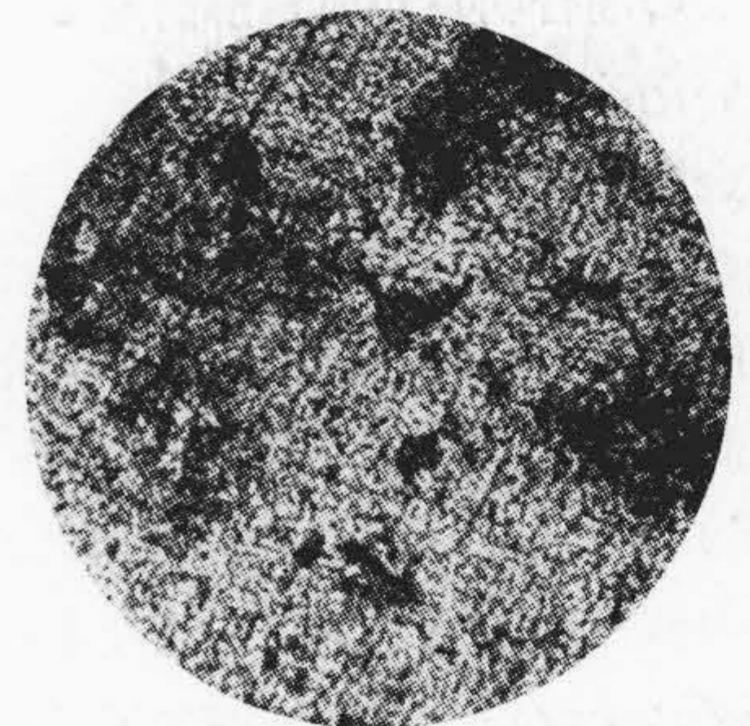
かように燐酸系電解液では黒鉛の真の大きさを観察することは困難であるが、逆に黒鉛含有量の少い組織ではこの性質を利用して発見することができる。第14図はシリコン 0.6% を含む高炭素鋼の焼鈍組織であるが、機械研磨では黒鉛を区別しがたいのみでなく基地が不明瞭である。これを電解研磨(ロ液)すれば第15図の組織になり中央のセメントサイトが一部黒鉛化していることを知る。また基地フェライトおよび各炭化物が機械研磨した場合に比し全然別のものの感を呈する。この組織の変化についてもやはり研磨法によるもので別の機会に報告する



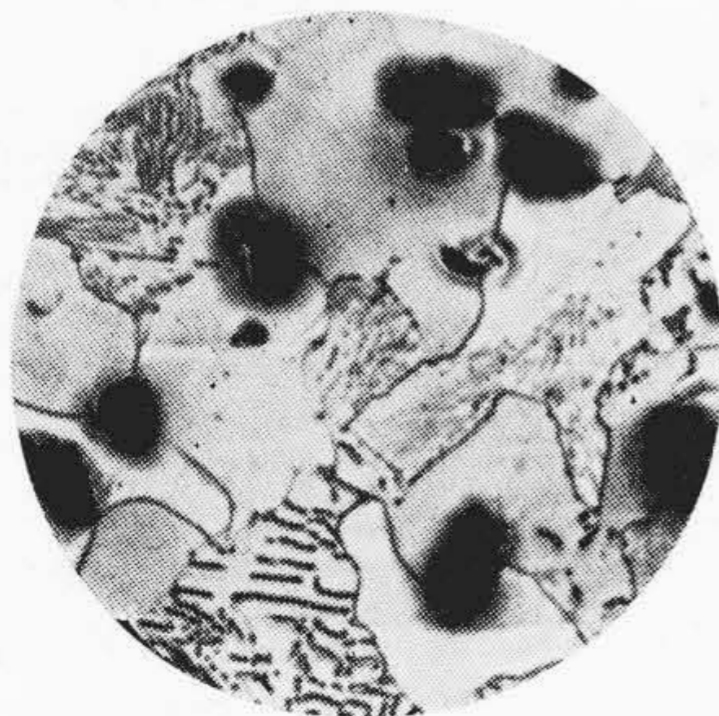
第10図 E-1 試料, 電解研磨(第9図の試料を腐蝕) ×400
Fig. 10. Specimen E-1, Electrolytic Polished; as Fig. 9.; Nital Etched ×400



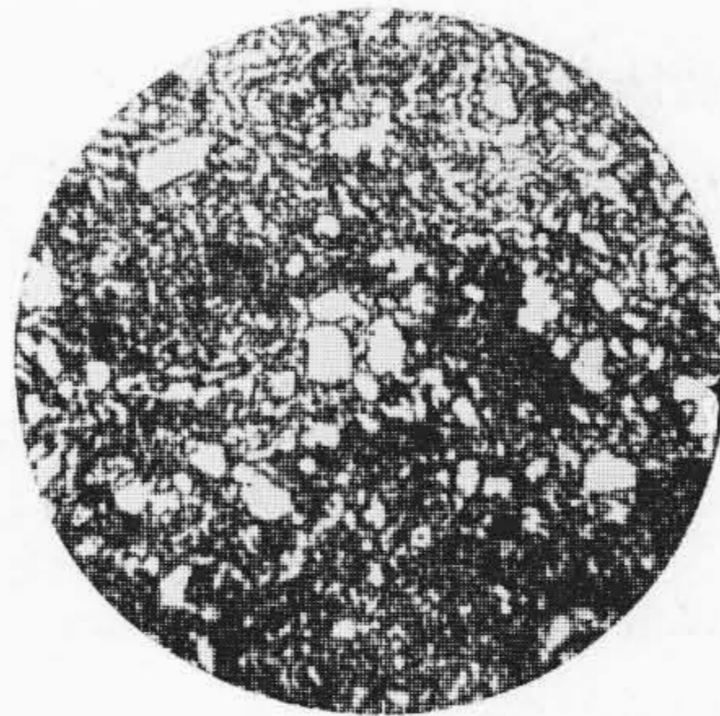
第11図 E-1 試料, 機械研磨, 硝酸アルコール腐蝕 ×400
Fig. 11. Specimen E-1; Mechanical Polished; Nital Etched ×400



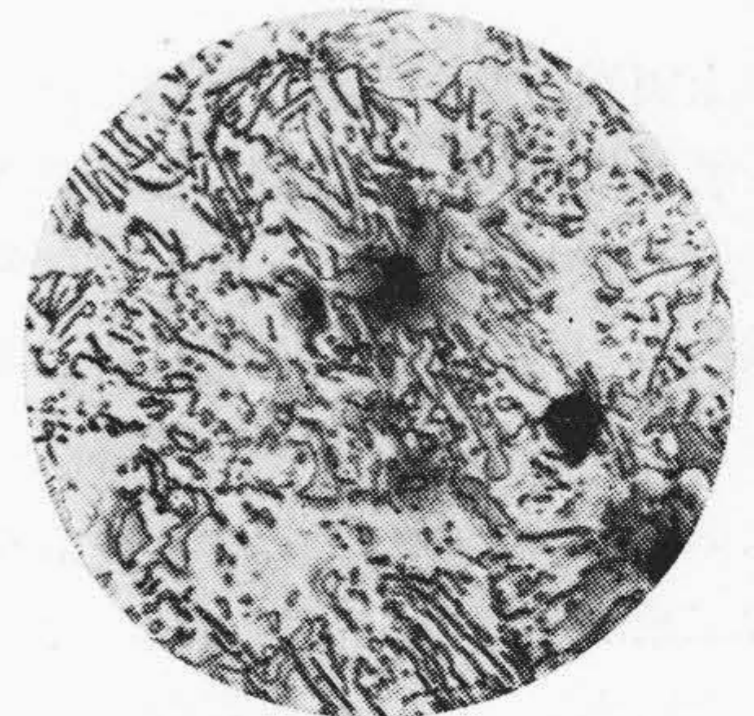
第12図 高炭素鋼の黒鉛化組織 (1.1% C, 1.0% Si), 機械研磨 ×400
Fig. 12. Graphitized Structure of High Carbon Steel; C 1.1%, Si 1.0%; Mechanical Polished



第13図 第12図と同じ組織, 電解研磨 ×400
Fig. 13. As Fig. 12; Electrolytic Polished ×400



第14図 高炭素鋼の黒鉛化組織 (1.1% C, 0.7% Si), 機械研磨 ×400
Fig. 14. Graphitized Structure of High Carbon Steel; C 1.1%, Si 0.7%; Mechanical Polished ×400



第15図 第14図と同じ組織, 電解研磨 ×400
Fig. 15. As Fig. 14; Electrolytic Polished ×400

第2表 電解研磨可能な鋼種
Table 2. Kinds of Steel which Are Possible to Electrolytic Polishing

(イ), (ロ), (ハ) 液		(ロ), (ハ) 液	
肌焼鋼 1種	SH 50	刃物鋼	青紙1号
肌焼鋼 2種	SH 80A	刃物鋼	青紙2号
肌焼鋼 3種	SH 100	特殊工具鋼	SAI
肌焼鋼 4種	SH 110	特殊工具鋼	SGT
肌焼鋼 5種	SH 80B	特殊工具鋼	GT
肌焼鋼 6種	SH 85A	特殊工具鋼	CRM
肌焼鋼 7種	SH 85B	特殊工具鋼	T.T
肌焼鋼 8種	SH 95	特殊工具鋼	YTW
Ni Cr 鋼 1種	SNC 1	特殊工具鋼	SKS7
Ni Cr 鋼 2種	SNC 2	ダイス鋼	SBD
Ni Cr 鋼 3種	SNC 3	ダイス鋼	SND
Cr 鋼 1種	SCr 80	(ロ), (ハ) 液 高速度鋼 (焼鈍組織を除く)	
Cr 鋼 2種	SCr 75		
Cr 鋼 3種	SCr 85		

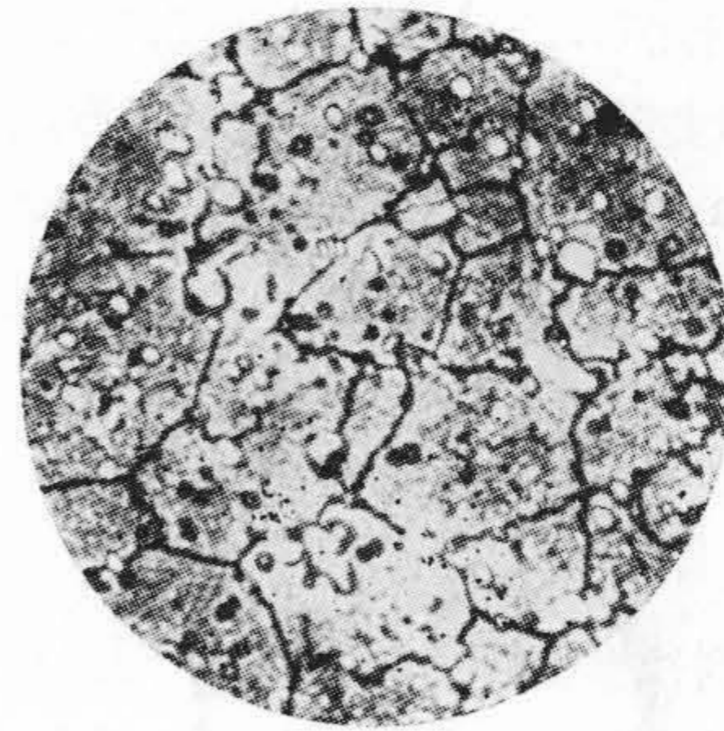
が、この場合明らかに電解研磨の方が金相学的にも正しいといえる。

非金属介在物も黒鉛と同様にその周囲が侵蝕を受け炭素量の低い鋼において特にこの傾向が著しい。したがって電解研磨試料で鉄鋼中の非金属介在物の判定を行うことは問題である。

(F) その他

その他三種の液で研磨可能なものは第2表に示したが、タングステンを含む特殊工具鋼、高速度鋼は(ロ)あるいは(ハ)液によらねば研磨できない。特に高速度鋼の焼鈍組織は満足すべき結果がまだえられない。第16図は高速度鋼の焼入組織を(ハ)液で電解研磨した一例を示すが、焼鈍組織のみはステンレス系とともに交流法では困難である。これらについてはさらに研究続行中である。

以上実験結果を個別に詳述したが、交流研磨法では直流研磨の場合と異り受働態現象が認められず、最適の電流密度範囲および温度、時間等はその試料自体について実験的に求めることが特に必要である。また試料の極面からの気泡発生が著しく電解液の濃度粘性も注意する必要がある、直流の場合より数倍の電流を必要とするから、工業的には不利であろう。その他の条件は直流の場合と大同小異であり、巨視的凹凸は機械研磨のごとくには除かれず、微視的凹凸のみを平滑にするし、異相に対しては選択溶解をするから、顕微鏡撮影のさい全面にピントをあわせられない場合もあるが、この点は田中⁽⁴⁾な



第16図
高速度鋼の焼入組織
(X00, 1270°C 油焼入)
電解研磨 ×400

Fig. 16.
Quenched Structure of High Speed Steel (X00); 1270°C Oil Quenched; Electrolytic Polished ×400

どの研究結果よりみて直流の場合より多少影響が少ないように考えられる。

[V] 結 言

以上の実験結果を要約すれば次のごとくである。

(1) 電解研磨は普通直流電源を用いるが、交流と比較的簡単な装置および燐酸系の電解液を用いることにより炭素鋼その他の特殊鋼の顕微鏡組織を迅速に研磨することをえた。

(2) 電解液は試料によりその組成を変える必要があり、3種の電解液についてその特徴を述べた。

(3) 炭素量の低い鋼ほど研磨容易で、またマルテンサイト、ソルバイト、およびパーライト組織の順に研磨困難となる。過共析鋼の初析セメンタイトは選択溶解により立体感を呈する。

(4) 非金属介在物および黒鉛等はその周囲が電解され実際のものより大きく観察される。

(5) 高速度鋼の焼鈍組織およびステンレス系鋼種は本液では研磨困難である。

(6) 特に低硬度の組織においては電解研磨と機械研磨組織に差異を認める場合がある。これは主として機械的研磨中に加工歪層あるいは Beilby 層が生ずるためと考えられ、電解研磨組織の方が正しい組織を示すものと認められる。この問題については別の機会に報告する予定である。

最後に本研究に対し終始御理解と御鞭撻を賜った日立製作所小柴冶金研究所長に対し深謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) 日根：特許公報 No. 2711 (1948)
- (2) 袋井：日本金属学会誌 13 5 10 (1949)
- (3) 熊野，中村：日立造船技報 No. 11 (1954)
- (4) 田中(実)：鉄と鋼 28 3 315 (1942)
- (5) 田中(実)：金属 19 1 16 (1949)
- (6) 田中(晃)：日本金属学会誌 16 2 121 (1952)
- (7) 渡辺：特許公報 No. 3803 (1955)
- (8) 島岡，丹羽：日本金属学会誌 17 9 441 (1953)