

論文

ラスマルテンサイトを二相域焼鈍して得た
複合組織鋼の組織と機械的諸性質松村直己^{*}・時実正治^{*2}

Microstructure and the Mechanical Properties of Dual-phase Steel Produced by Intercritical Annealing of Lath Martensite

Naomi MATSUMURA and Masaharu TOKIZANE

Synopsis :

Microstructure and tensile properties of a dual-phase (martensite+ferrite) Fe-2.3% Mn-0.05% C-0.03% Nb steel produced by intercritical annealing of martensitic specimens have been studied. In order to assess the effects of prior austenite grain size on microstructure and tensile properties of the dual-phase steel, the martensitic specimens with widely different prior austenite grain sizes were prepared by thermal cycling and thermomechanical processing. Coarse dual-phase structure consisting of fibrous martensite and ferrite was obtained by intercritical annealing of the specimens with coarse prior austenite grain size. A characteristic fine dual-phase structure consisting of homogeneously dispersed fine martensite particles and fine ferrite grains was obtained by the intercritical annealing of the specimens with ultra fine prior austenite grain size. The fine dual-phase structure was superior in both strength and ductility to the coarse dual-phase structure over a wide range of martensite volume fractions examined. It is concluded that better combination of strength and ductility of the dual-phase steel is achieved by intercritical annealing of the martensitic specimens with ultra fine prior austenite grain size which is obtained by the thermo-mechanical processing.

1. 緒 言

近年、低炭素鋼をフェライト (α) とマルテンサイト (α') からなる二相組織とした、いわゆる Dual Phase (D. P.) 鋼が高強度高延性をもちプレス成形性の優れた材料として工業的に注目を集めてきた。それにつれ D. P. 鋼の機械的性質を理論的な取り扱いにもとづいて定式化する試み^{1)~9)}と同時に、D. P. 鋼の機械的性質に対し金属組織学的因素、すなわち硬質相の形状、大きさ、分布状態等が極めて重要な支配因子であることが指摘されてきた^{10)~14)}。このような D. P. 鋼の金属組織学的因素はフェライト+オーステナイト ($\alpha+\gamma$) 二相域での加熱前の組織状態、及びその後の熱処理経路いかんによつて著しく変化するものと考えられる。

D. P. 鋼をつくる熱処理経路は基本的には γ からの冷却過程において ($\alpha+\gamma$) 域を適宜に通過させる方法か、フェライト+パーライト組織鋼を ($\alpha+\gamma$) 域に再加熱する方法が取られており、いわゆる D. P. 鋼の製造に関して、初期状態として α' 組織の鋼を加熱する方法についてはあまり検討されていない。

本研究では同一組成の鋼で旧 γ 粒径を著しく異にしたラスマルテンサイト (ラス α') 組織の試料を調整し、これらを直接 ($\alpha+\gamma$) 域に加熱保持後焼入れする方法によつて D. P. 鋼を作製し、その組織形態を明らかにすると同時に機械的性質について検討を行つた。

2. 実験方法

2.1 試料及び二相化 (D. P. 化) 処理

実験に使用した鋼の化学組成を Table 1 に示す。この素材から機械加工冷間圧延により厚さ 1.5 mm と 7.5 mm の 2 種類の板材を作製し、それらを真空中 1250°C で 1 h 溶体化処理後、塩水焼入した。厚さ 7.5 mm の板材は 80% の冷間圧延を行い、80% 加工材とし、1.5 mm の板材はそのまま無加工材とし最終的に両者の厚さを 1.5 mm にそろえて、これらより組織観察用試片、

Table 1. Chemical composition of the steel (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Sol. Al	Total Al	Total N
0.05	0.01	2.26	0.005	0.003	0.02	0.027	0.033	0.035	0.0019

* 昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 5 月 25 日受付 (Received May 25, 1983)

* 立命館大学大学院 (Graduate School, Ritsumeikan University)

** 立命館大学理工学部 工博 (Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, 28 Kitamachi Tojiin Kita-ku Kyoto 603)

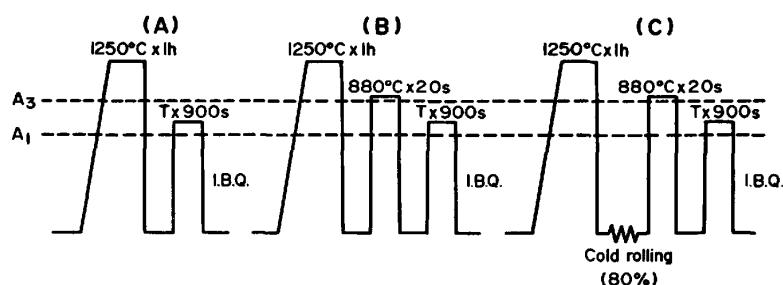


Fig. 1. Schematic diagrams of heat treatment and rolling schedule of the specimens. (T indicates the intercritical annealing temperature which was varied between 715°C and 800°C.)

引張試験片 (G. L. 25 × w 5 × t 1.5 mm) を切り出し以後の熱処理を行つた。

Fig. 1 は今回採用した D. P. 化処理の手順を示す模式図である。まずシリーズ A では無加工の試片を直接 D. P. 処理した。シリーズ B では無加工の試片を A_3 点直上の温度 880°C で 20 s 保持し γ 結晶粒を A の場合よりも細かくした後、焼入れし続いて D. P. 処理を施した。シリーズ C では 80% 加工の試片を B と同様 880°C に 20 s 保持、 γ 結晶粒をさらに微細化して塩水焼入れ後 D. P. 処理した。シリーズ C の場合のように低炭素ラス α' を室温で強加工し γ 域に加熱すると γ 結晶粒が著しく微細化され¹⁵⁾、その際本研究に用いた鋼のごとく微量の Nb を含む鋼では、その効果がいつそう顕著になる¹⁶⁾。

以上において D. P. 処理温度 (Fig. 1 では T で示す) は 715°C~800°C 間の種々の温度とした。また 880°C 加熱保持、並びに D. P. 処理はいずれも所定の温度に保持した塩浴中に浸漬する方法により行つた。

2.2 光学顕微鏡、走査電顕、透過電顕組織観察

以上のように処理された各試片について HF : H₂O : H₂O₂ = 5 : 10 : 85 混合比の化学研磨液で脱炭層を取り除いた後、LE PERA の試薬¹⁷⁾または 3% ナイタル液で腐食し光学顕微鏡並びに走査電顕により組織を観察した。 α' の体積率 (fm) は光学顕微鏡による組織写真から画像処理して求めた。各シリーズの一部の試片 (740

°C で D. P. 化したもの) については最大均一伸び近傍まで、並びにネッキングが十分認められる段階まで引張変形して走査電顕、透過電顕による組織観察を行つた。

透過電顕用薄膜はあらかじめ 150 μm まで化学研磨 (HF-H₂O-H₂O₂) した φ 3 mm の試片について HClO₄ : CH₃COOH = 1 : 15 の電解液による両面ジェット研磨、続いて同成分 1 : 4 混合液による仕上げ研磨をすることにより作製した。

2.3 引張試験

引張試験は容量 10 t のインストロン型引張試験機によりクロスヘッド移動速度 0.5 mm/min で行い、降伏応力は 0.2% 流動応力、均一伸びは最大荷重点までの伸びを測定して決定した。

3. 実験結果

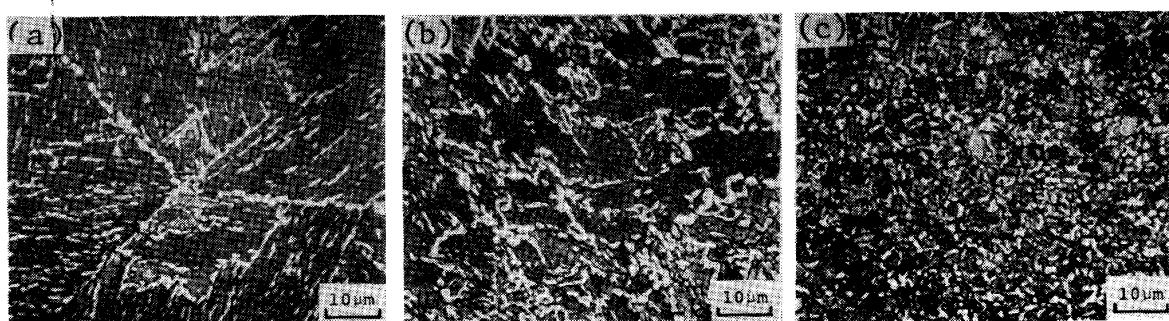
3.1 組織観察

Photo. 1 に示すのはシリーズ A, B 及び C の D. P. 処理前の組織である。旧 γ 粒径が著しく異なることにより相互にかなり異なつた様相を呈しているが透過電顕観察の結果、いずれもラス α' の組織より成つていた。旧 γ 粒径はそれぞれ 405, 12, 4 μm であった。

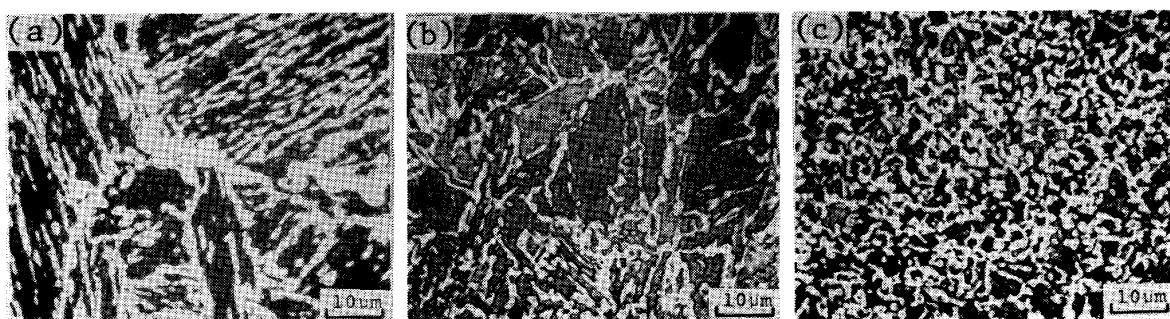
次に D. P. 処理後の代表的な組織として 740°C で 900 s 保持した場合を Photo. 2 に示す。いずれも LE-PERA の試薬¹⁷⁾で腐食したもので黒い部分が α 、白い部分が α' である。 α' の形状はシリーズ A では KIM¹⁴⁾ ら



Photo. 1. Optical micrographs of as-quenched structure observed in the specimens prior to the intercritical heat treatment.



(a) series A, (b) series B, (c) series C. (etched by LE PERA's etchant¹⁷⁾)
Photo. 2. Optical micrographs of intercritically annealed (at 740°C) structure.



(a) series A, (b) series B, (c) series C. (etched by LE PERA's etchant¹⁷⁾)
Photo. 3. Optical micrographs of intercritically annealed (at 760°C) structure.



(a) series A, (b) series B, (c) series C. (etched by 3% nital)
Photo. 4. Optical micrographs of intercritically annealed (at 740°C) structure.

が示したように纖維状であるがシリーズCでは $1.4\text{ }\mu\text{m}$ 程度の極めて微細な粒状となつておる、このような α' の形態が旧 γ 粒径の著しく微細なラス α' 組織をD.P.処理した場合の特徴である。シリーズBではA,Cの中間的な形状・分布を示している。本研究では α 結晶粒はラス α' の焼なましによつて生じたものであるが、その粒径はシリーズA,B,Cの順に小さくBでの平均粒径は $4.4\text{ }\mu\text{m}$ 、Cでは $2.8\text{ }\mu\text{m}$ であつた(シリーズAについては評価できなかつた)。

Photo. 3 はより高い温度 760°C で保持した場合についてのものであるが、D.P.処理温度が高くなつても α' の形状・分布はあまり変化しない。ただ fm の増大に伴いいずれも α' の連結度が増加しており、シリーズC

の場合はその程度が大きいように思われる。

Photo. 4 には先程の 740°C で保持した試片をナイタル腐食した場合を示すが、これによりシリーズA,B,Cの粒度の違いが明確にわかる。

Photo. 5 は、この試片を透過電顕観察した結果であるが、これらには α 地中に多数の亜粒界が見られる。この亜粒界は旧ラス境界にもとづいて形成されたもので、それが十分焼なまされた α 母相中に今なお残存しているものと思われる¹⁸⁾。

なおD.P.鋼中の残留 γ (γ_R)については数多くの報告^{19)~23)}があるがX線回折法で調査した結果、シリーズA,B,Cの 740°C で処理した試片については、いずれも3%以下の微量で正確に定量することはできな



Photo. 5. Transmission electron micrographs obtained from the intercritically annealed (at 740°C) specimens.

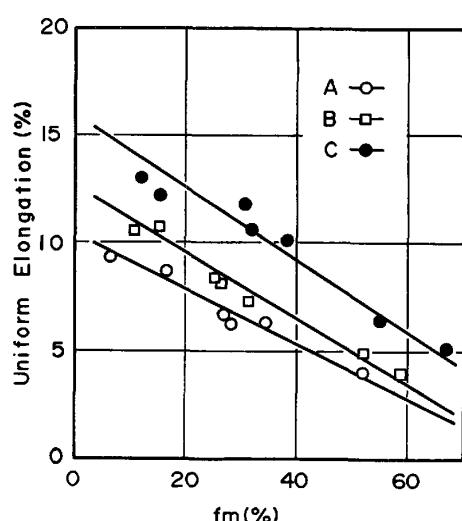


Fig. 2. The relation between uniform elongation and the volume fraction of martensite (fm).

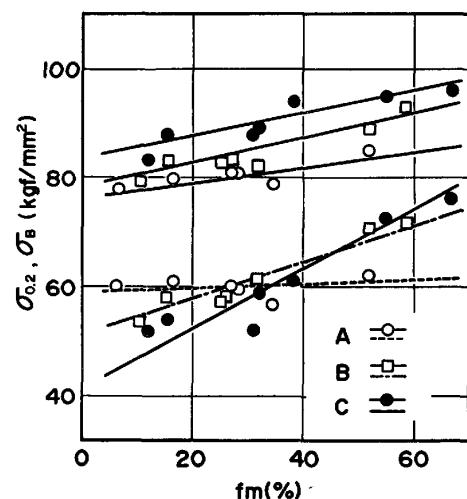


Fig. 4. The value of 0.2% offset flow stress ($\sigma_{0.2}$) and tensile strength (σ_B) as a function of the volume fraction of martensite (fm).

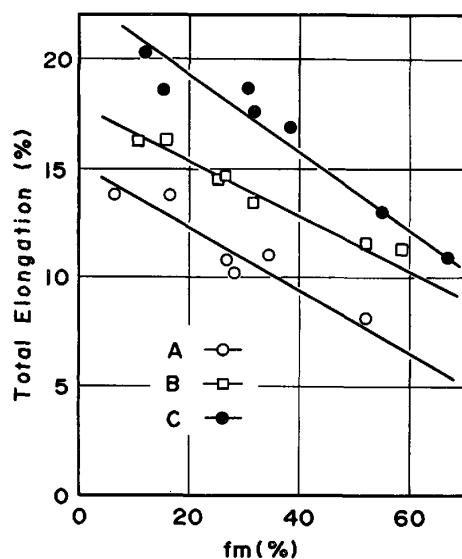


Fig. 3. The relation between total elongation and the volume fraction of martensite (fm).

かつた。

3.2 引張試験結果

室温での引張試験の結果を Fig. 2, 3 及び 4 に示す。

Fig. 2 は均一伸び (ϵ_U) と fm の関係、Fig. 3 は全伸び (ϵ_T) と fm の関係を示したものである。各シリーズとも D. P. 鋼についての従来の研究結果¹¹⁾¹²⁾¹⁴⁾²⁴⁾ と一致して fm の増大に伴つて、 ϵ_U 並びに ϵ_T はいずれもほぼ直線的に低下している。一定の fm について見ると ϵ_U 、 ϵ_T 共にシリーズCの場合が最大であり、シリーズB、A の順に低下している。

Fig. 4 は引張強さ (σ_B)、降伏強さ ($\sigma_{0.2}$) と fm の関係を示すが同一の fm について見れば、 σ_B もシリーズCの場合が最大で B、A の順に低下している。なお各シリーズについて見れば σ_B は fm の増加に伴いほぼ直線的に増大し、従来の報告^{3)6)11)12)24)~26)} と一致している。 $\sigma_{0.2}$ については fm の増大に伴つて増しているが、その増加率はシリーズCでは大きくB、A の順に小さくなっている。 $\sigma_{0.2}$ の fm に対する挙動は α' の連結性と関連すると思われる。すなわち先ほど示したように D. P. 处理温度の上昇に伴い fm が増大する結果、その連結度も増加しその効果はシリーズCの場合が最も顕著であることに関連すると思われるが、この点についてはさらに

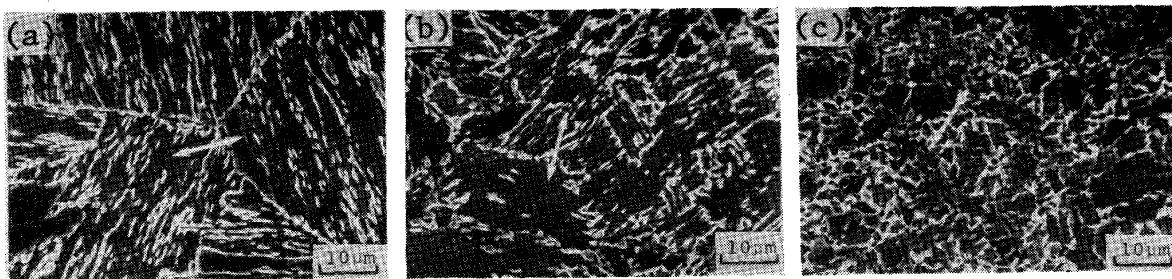
(a) series A, $\epsilon_U = 5.4\%$ (b) series B, $\epsilon_U = 7.0\%$ (c) series C, $\epsilon_U = 11.3\%$. (Arrows indicate the tensile direction.)

Photo. 6. Scanning electron micrographs obtained from the intercritically annealed (at 740°C) specimens deformed up to the uniform elongation (ϵ_U).

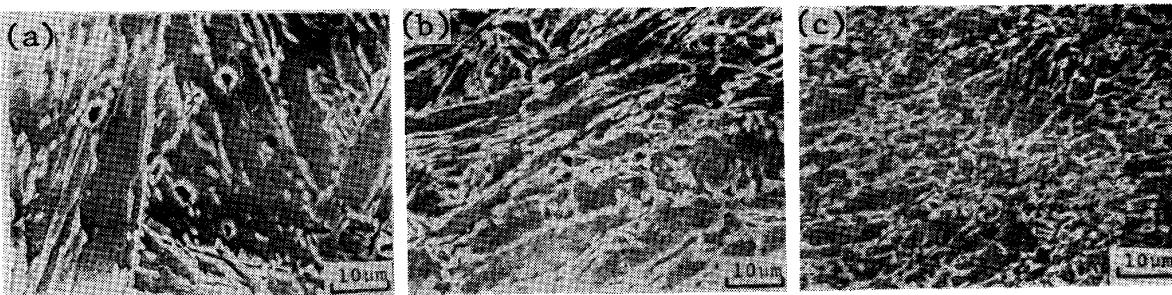
(a) series A, $\epsilon = 7.5\%$ (b) series B, $\epsilon = 11.3\%$ (c) series C, $\epsilon = 14.2\%$.

Photo. 7. Scanning electron micrographs obtained from the necked region of the intercritically annealed (at 740°C) specimens.

詳細な検討を要する。

なお降伏比についてはシリーズ A, B, C それぞれ 0.7~0.8, 0.65~0.8, 0.5~0.8 の範囲にあつた。

3.3 引張中断試片の組織観察

740°C で D. P. 化した試片を最大均一伸び近傍まで引張変形し(歪み量はシリーズ A, B, C それぞれ 5.4, 7.0, 11.3% である), そのゲージ間を走査電顕観察した結果, Photo. 6 に示すようにシリーズ A, B については α' が多少変形しているようにみえるが, シリーズ C についてはその変形がほとんど認められない。しかしながら A, B, C それぞれ歪み量 7.5, 11.3 及び 14.2% まで引張変形しネッキングの起こつた部分について観察した結果, シリーズ C についても α' は幾分変形しボイドの発生も観察された(Photo. 7)。ボイドは MARDER の報告²⁴⁾と一致して小さな介在物の回りや $\alpha-\alpha'$ 界面に主として発生しているようだが, シリーズ C の場合はボイドは極めて少ない。

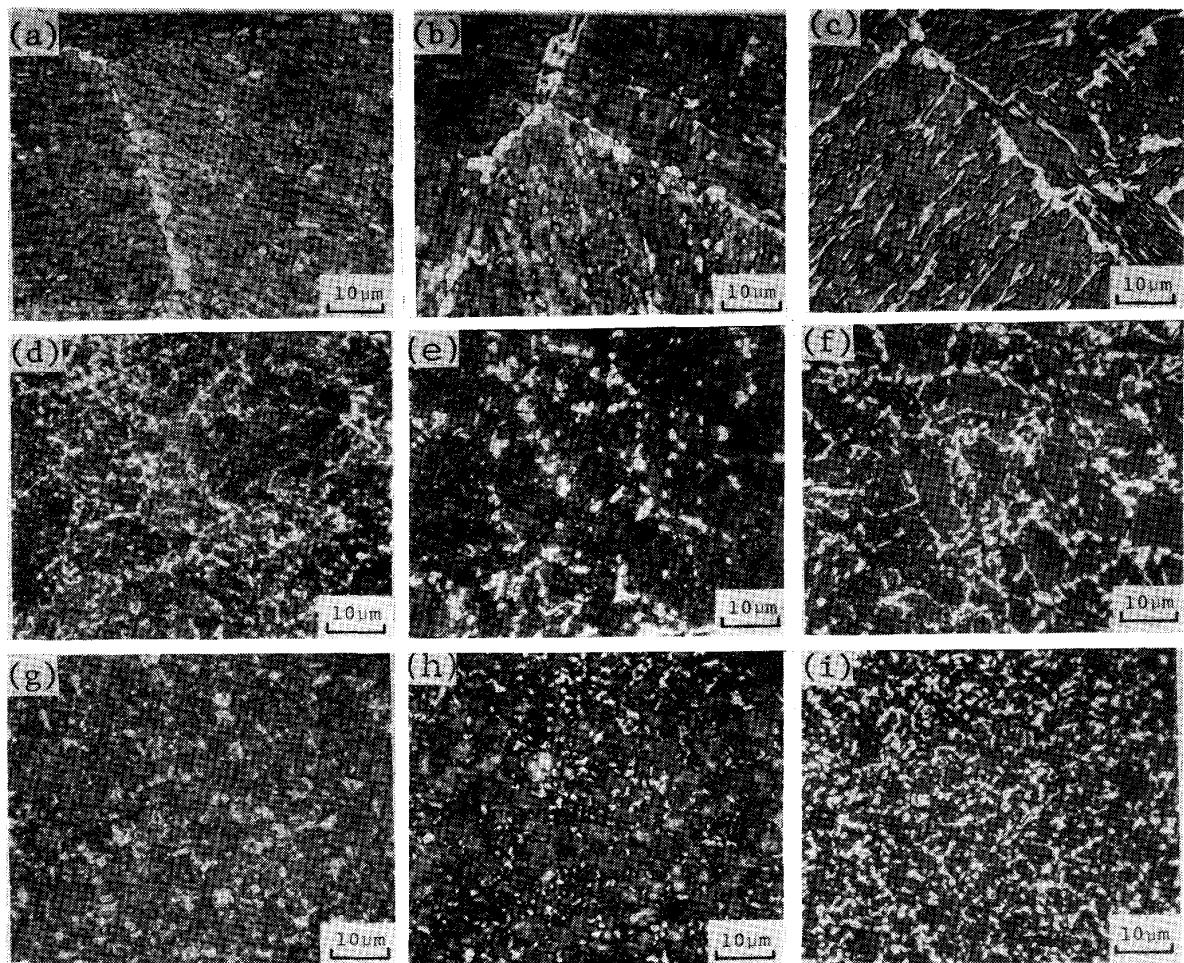
4. 考 察

4.1 D. P. 化処理による γ 生成挙動と組織形態

2相域 740°C における保持時間に伴う γ の生成挙動を Photo. 8 に示す。この場合 γ の生成挙動は加熱保持後急冷した試片中に見られる α' から確認されたものである。

まずシリーズ A について見ると 20s 保持で γ は旧 γ 粒界やパケット境界に沿つて纖維状に優先析出し, 粒内でも微細な粒状で現れている。30s 保持すると粒界やパケット境界の γ 相は厚みを増し, 粒内の粒状のものが多数列状に成長して連結しかけている。600s 保持すると粒内でも粒界同様纖維状になつておる, これは旧 γ のブロック境界並びにラス境界に沿つて発達したものと考えられる。このようにして最終的には旧 γ 粒界粒内の全領域に纖維状の γ が生成した組織となる。シリーズ B については, まず 15s 保持で旧 γ 粒界に微細な粒状の γ が生成し, 20s 後では粒状のものが連結して纖維状に変化はじめ, 300s 保持で粒内にも若干の粒状の γ が見られる。最終的には γ は主として旧 γ 粒界やパケット境界に纖維状に成長し, 粒内にはシリーズ A に見られる程には生成していない。シリーズ C では 10s ですでに微細な粒状 γ が旧 γ 粒界に生成している。そして保持時間の経過に伴いその数が増大すると同時に成長し, 最終的には旧 γ 粒界に微細に分布した粒状の γ 相となつている。

以上のことは γ の核生成場所と γ 生成に必要な炭素の拡散距離に関連づけられる。すなわちシリーズ A では旧 γ 粒径が 405 μm と非常に大きいため核生成優先場所である旧 γ 粒界の総面積は小さく, 従つてこのような場所以外比較的核生成しやすいパケット, ブロックあ



(a), (b), (c); series A, holding time 20, 30 and 600 s respectively.
 (d), (e), (f); series B, holding time 15, 20 and 300 s respectively.
 (g), (h), (i); series C, holding time 10, 20 and 60 s respectively.

Photo. 8. Optical micrographs showing the changes in structure of each series A, B and C during intercritical heat treatment at 740°C.

るいはラス境界にも γ が核生成する。そしてこれらがいずれも成長して全面的に纖維状に発達し平衡 γ 量に達する方が炭素の拡散距離も短くて有利であろう。シリーズCの場合はAに比べ旧 γ 粒径が $4 \mu\text{m}$ と非常に微細である。この場合旧 γ 粒界の総面積は非常に大きいので、ほとんどの γ 核が旧 γ 粒界に生成することになり、また核生成した γ 粒間の間隔は極めて小さいので、これらの地点への炭素原子の拡散凝集も極めて容易となる。結果的には旧 γ 粒内にはほとんど析出せず、上述のごとく旧 γ 粒界に γ が粒状に微細分布した独特の組織形態となるものと解釈される。シリーズCに比べ旧 γ 粒径の大きいシリーズB ($14 \mu\text{m}$) では、 γ の生成挙動はAの場合とCの場合の中間に相当するものと考えられ最終的な γ 相の形態は纖維状のものと粒状のものが混在している。

4.2 強度と延性

Fig. 5 には先程の引張試験結果を σ_B と ϵ_T について

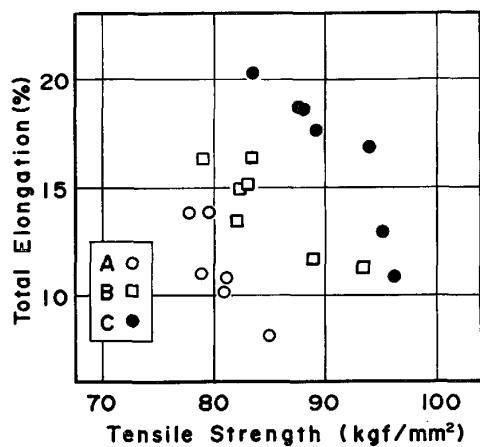


Fig. 5. The relation between total elongation and tensile strength.

てまとめたものを示す。シリーズCでは強度延性が共に他に比較してすぐれ、機械的性質の良好な組み合わせとなっている。

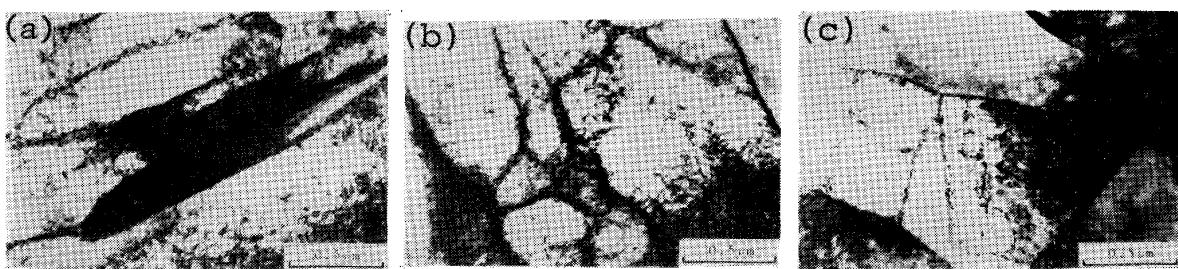
(a) series A, $\epsilon_U = 5.4\%$ (b) series B, $\epsilon_U = 7.0\%$ (c) series C, $\epsilon_U = 11.3\%$.

Photo. 9. Transmission electron micrographs obtained from the intercritically annealed (at 740°C) specimens deformed up to the uniform elongation (ϵ_U).

シリーズCの場合 σ_B が高いことは α 結晶粒が微細であることと関連するであろう。すなわち 740°C で D. P. 处理した場合では α 粒径は $2.8 \mu\text{m}$ と極めて微細であつた。TANAKA ら²⁷⁾は D. P. 鋼の降伏強度、流动応力並びに引張強さの α 結晶粒度依存性について詳細な検討を行い、これらについて Hall-Petch の関係 ($\sigma = \sigma_1 + kd^{-1/2}$) が成立することを示し、引張強さについては k の値がかなり大であることを指摘している。

なお Photo. 9 は引張変形を最大均一伸び近傍で中断した試片について透過電顕観察した結果であるが、Photo. 5 に見られたごとき亜粒界に多数の転位が集積しており明らかにこの亜粒界が各シリーズの試片の強化に寄与していることがわかる。

シリーズCでは単に強度レベルが大であるのみならず延性に関してもすぐれている。 α 結晶粒が微細であることは、D. P. 鋼の強度レベルの増大に寄与しているが同時に α の σ_B 自体を高くしていると思われる。 α 相の σ_B を高くすることが D. P. 鋼の延性を大にするために重要であること、そのためには α 結晶粒の微細化が有効であることは DAVIES²⁸⁾ により指摘されている。

一方、最近 BALLIGER と GLADMAN⁶⁾ は最大均一歪み付近まで引張り変形した D. P. 鋼中で α' が変形していないことから分散強化についての ASHBY²⁹⁾ の理論を D. P. 鋼に適用した。

彼らの結論にもとづくと、D. P. 鋼の加工硬化率は $(fm/d)^{1/2}$ に依存し fm 一定について見れば、 α' 粒径 d が小さくなる程加工硬化率は大きくなり従つて最大均一伸びが大になることになる。さらに LANZILLOTTO と PICKERING²⁶⁾ は BROWN と STOBBS³⁰⁾ によって修正された ASHBY²⁹⁾ の加工硬化理論を D. P. 鋼に適用し、ほぼ同様な結論を導き D. P. 鋼が優れた成形性をもつためには α' 並びに γ_R 粒子が微細であることが重要であると指摘している。本研究においてもネッキング発生以前において α' が変形しなかつたことをもとに彼らの觀点に立てば、シリーズCの場合のように平均 α' 粒径が極

めて小さく (740°C 处理で $1.4 \mu\text{m}$) 均一に分散した組織では加工硬化率が大であり最大均一伸びが大きいことは説明しやすい。さらにネッキング部分の組織観察 (Photo. 7) ではシリーズCの試片は他に比べボイドの発生は著しく少なかつた。このことは、このような微細な D. P. 組織の場合にはネッキング発生後も破断までに十分大きく塑性変形し得ることを意味し、従つて ϵ_T も大きくなるものと考えられる。

以上の結果を総合すると強度と延性を兼ね備えた D. P. 鋼を得るために、 α 結晶粒を微細化すると同時に微細な α' 粒子が均一分布した組織とすることが重要であり、そのためには本研究におけるシリーズCの場合のごとく、あらかじめ加工熱処理¹⁵⁾¹⁶⁾ によつて旧 γ 粒径を微細化したラス α' を $(\alpha+\gamma)$ 域に加熱して D. P. 化する方法が極めて有効であると考えられる。

5. 結 言

同一組成の鋼で旧 γ 粒径を著しく異にしたラス α' 組織の試料を調製し、これらを直接 $(\alpha+\gamma)$ 域に加熱する方法によつて D. P. 鋼を作製し、その組織形態、機械的性質について検討した結果次のとおり結論を得た。

1) 旧 γ 粒径が大なる場合は纖維状の α' となるが、旧 γ 粒径が著しく小さい場合は粒状の α' となり、微細な α' と α が均一分布した組織となる。

2) 後者は前者に比べて強度レベルが高く同時に延性が大であり、D. P. 鋼として優れた機械的性質を有する。

3) ラス α' を初期組織としこれを $(\alpha+\gamma)$ 域に加熱する方法で作製した D. P. 鋼では、 α 地中に旧ラス境界にもとづいて形成されたと考えられる亜粒界が存在し、これが α の強化に寄与している。

終わりに、本研究に使用した素材は(株)神戸製鋼所中央研究所の提供によるものであり、厚く感謝の意を表します。また本研究の一部は文部省科学研究費補助金(57550455)によつて行つた。ここに記して謝意を表し

ます。

文 献

- 1) Y. TOMOTA, K. KUROKI, T. MORI, and I. TAMURA: Mater. Sci. Eng., 24 (1976), p. 85
- 2) K. ARAKI, Y. TAKADA, and K. NAKAOKA: Trans. ISIJ, 17 (1977), p. 710
- 3) R. G. DAVIES: Metall. Trans., 9A (1978), p. 671
- 4) G. R. SPEICH and R. L. MILLER: Proc. of Symposium Structure and Properties of Dual Phase Steels, New Orleans (1979), p. 145 [AIME, New York]
- 5) H. K. D. H. BHADESHIA and D. V. EDMONDS: Metal Sci., 14 (1980), p. 41
- 6) N. K. BALLIGER and T. GLADMAN: Metal Sci., 15 (1981), p. 95
- 7) C. M. WAN, S. N. YIE, M. T. JAHN, and S. M. KUO: J. Mat. Sci., 16 (1981), p. 2682
- 8) P. ÖSTRÖM: Metall. Trans., 12A (1981), p. 355
- 9) I. TAMURA, Y. TOMOTA, and M. OZAWA: Proc. of the Third International Conference on the Strength of Metals and Alloys 1, Cambridge (1973), p. 611
- 10) J. Y. KOO and G. THOMAS: Mater. Sci. Eng., 24 (1976), p. 187
- 11) J. Y. KOO and G. THOMAS: Metall. Trans., 8A (1977), p. 525
- 12) G. THOMAS and J. Y. KOO: Proc. of Symposium, Structure and Properties of Dual Phase Steels, New Orleans (1979), p. 183 [AIME, New York]
- 13) J. Y. KOO and G. THOMAS: Script. Met., 13 (1979), p. 1141
- 14) N. J. KIM and G. THOMAS: Metall. Trans., 12A (1981), p. 483
- 15) M. TOKIZANE, N. MATSUMURA, K. TSUZAKI, T. MAKI, and I. TAMURA: Metall. Trans., 13A (1982), p. 1379
- 16) 時実正治, 松村直己: 鉄と鋼, 67 (1981), S 1156
- 17) F. S. LE PERA: J. Met., 32 (1980), p. 38
- 18) N. MATSUMURA and M. TOKIZANE: Trans. JIM., 23 (1982), p. 378
- 19) Narasimha-RAO, V. BANGARU, and Anil K. SACHDEV: Metall. Trans., 13A (1982), p. 1899
- 20) 国重和俊, 高橋政司, 杉沢精一, 増井淑郎: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1916
- 21) Alvin NAKAGAWA, J. Y. KOO, and G. THOMAS: Metall. Trans., 12A (1981), p. 1965
- 22) 武智 弘: 塑性と加工, 21 (1980), p. 109
- 23) 古川 敬, 森川博文, 遠藤道雄, 武智 弘, 小山 一夫, 秋末 治, 山田輝昭: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2001
- 24) A. R. MARDE: Metall. Trans., 13A (1982), p. 85
- 25) Luis F. RAMOS, David K. MATLOCK, and George KRAUSS: Metall. Trans., 10A (1979), p. 259
- 26) C. A. N. LANZILLOTTO and F. B. PICKERING: Met. Sci. J., 16 (1982), p. 371
- 27) T. TANAKA, M. NISHIDA, K. HASHIGUCHI, and T. KATO: Proc. of Symposium, Structure and Properties of Dual Phase Steels, New Orleans (1979), p. 221 [AIME, New York]
- 28) R. G. DAVIES: Metall. Trans., 9A (1978), p. 41
- 29) M. F. ASHBY: Phil. Mag., 14 (1966), p. 1157
- 30) L. M. BROWN and W. M. STOBBS: Phil. Mag., 23 (1971), p. 1185