

論 文

2 1/4 Cr-1Mo 鋼の水素侵食および水素脆化におよぼす炭化物形成元素の影響

酒井忠迪*・浅見 清*²・近藤亘生*³・林富美男*³

Effects of Carbide Forming Elements on Hydrogen Attack and Embrittlement in 2 1/4 Cr-1Mo Steel

Tadamichi SAKAI, Kiyoshi ASAMI, Nobuo KONDO and Tomio HAYASHI

Synopsis:

2 1/4Cr-1Mo steel was alloyed with various elements and its resistance to hydrogen attack and hydrogen embrittlement was investigated. The results are as follows:

1) Hydrogen attack resistance is improved by V addition of more than 0.2 %. Nb, Ti, or Zr addition of less than 0.05 % also has strong beneficial effect. However, W is useless and 0.5 % Ni is harmful.

2) Hydrogen embrittlement resistance is also improved by V addition of more than 0.2 %. However, Nb, W, and Ni are useless and Ti and Zr are harmful.

3) Carbides in 2 1/4Cr-1Mo-0.26V steel consist of Cr, Mo, Fe and V, and many fine carbides containing 10-60 % V are formed. These V-rich carbides are thought to be responsible for fining and stabilizing of carbides, which improve resistance to hydrogen embrittlement and attack, respectively.

4) Nb and Ti are not detected in Cr-Mo-Fe carbides in 0.045%Nb or 0.028%Ti containing steel. This suggests that the beneficial effect on hydrogen attack is due to stabilizing carbon through NbC and TiC formation. However, since solubility of Nb and Ti in austenite is small, fine carbides whose particle number enough to suppress hydrogen embrittlement are not formed.

1. 緒 言

高温高压の水素を利用する化学反応压力容器においては、水素侵食と水素脆化に対する耐性を考慮しなければならない。水素を利用するプロセスの条件はますます高温高压化の傾向にあり、加えて压力容器の大型化が指向されているため、使用材料の耐水素性の改善は重要な問題になっている。従つて、本研究においては母材の耐水素侵食性と耐水素脆性を合金元素によつて改良することを試みた。水素侵食の抑制には炭化物の安定化が効果的であることが知られているが^{1)~3)}、水素脆化に対しても炭化物形成元素が重要な役割を果たすことが、既に報告した著者らの研究によつて明らかにされた⁴⁾。そこで本報においては炭化物形成元素の影響を中心に系統的な実験を行うとともに影響の機構に関する調査と検討を行った。

2. 実 験 方 法

Table 1 に供試材を示す。2 1/4Cr-1Mo 鋼を基本組成としてこれに炭化物形成元素である V, Nb, Ti, Zr, W を単独添加したもの、V と Nb あるいは Ti を複合添加したものを用意した。さらに、焼入性や靱性の向上に利用される Ni 添加材および、比較材として 3Cr-1Mo 鋼も用いた。供試材はいずれも 100 kW 真空溶解炉で溶製され、90 kg 鋼塊を 40 mm 角に鍛伸したあと 950 °C あるいは 1100 °C から空冷してベイナイト組織としたあと 620~690 °C×20 h の焼もどし処理を行つて種々の強度に調質した。Table 2 はおもな供試鋼に関して熱処理条件と引張強さを示したものである。このあと水素侵食試験と水素脆化試験を次の方法で行つた。

水素侵食試験は、約 7 × 7 × 10 mm の小片をオートクレーブを用いて 600 °C、300 kgf/cm² の水素環境中に 500~1000 h 暴露したあと、試料中の粒界に発生したポイドの数を研磨面上で測定することによつて行つた。測

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 3 月 10 日受付 (Received Mar. 10, 1986)

* (株)神戸製鋼所材料研究所 工博 (Materials Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakihama-cho Chuo-ku Kobe 651)

*² (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

*³ (株)コベルコ科研 (KOBELCO Research Institute, INC.)

Table 1. Chemical composition of steels tested (wt%).

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Ti	Zr	W
R1	0.15	0.30	0.47		2.19	0.99					
R2	0.15	0.27	0.50		2.20	1.00					
3C	0.14	0.25	0.50		2.98	0.97					
V1	0.14	0.26	0.50		2.20	1.00	0.031				
V2	0.15	0.27	0.50		2.20	1.00	0.062				
V3	0.15	0.26	0.50		2.19	0.99	0.13				
V4	0.14	0.05	0.51		2.21	1.00	0.24				
V5	0.15	0.28	0.49		2.20	1.00	0.26				
V6	0.14	0.05	0.50		2.19	0.99	0.35				
N2	0.15	0.27	0.50		2.22	1.01		0.045			
N3	0.15	0.28	0.50		2.20	1.00		0.11			
N4	0.15	0.27	0.49		2.19	1.00		0.21			
T1	0.14	0.27	0.50		2.20	1.00			0.014		
T2	0.14	0.27	0.50		2.21	1.00			0.028		
T3	0.14	0.26	0.49		2.19	0.99			0.10		
T4	0.14	0.27	0.49		2.19	1.00			0.21		
Z1	0.15	0.27	0.49		2.20	1.01				0.038	
Z2	0.15	0.26	0.50		2.17	0.99				0.14	
W	0.16	0.29	0.51		2.22	1.01					0.31
VN1	0.13	0.05	0.50		2.20	1.00	0.24	0.05			
VN3	0.15	0.05	0.50		2.20	1.01	0.35	0.04			
VT1	0.13	0.05	0.50		2.20	1.00	0.23		0.028		
VT3	0.15	0.05	0.50		2.19	0.98	0.35		0.028		
NC	0.14	0.25	0.50	0.50	2.20	1.00					

P, S: 0.006-0.010 Sn, As, Sb: <0.003 N: 20-30 ppm

Table 2. Heat treatment and tensile strength (kgf/mm²) of tested steels.

Steel	Austenitizing and tempering* temperature (°C)					
	950			1 100		
	620	650	690	620	650	690
R1	74.0	66.5	59.2	74.5	67.5	59.9
3C	74.4	66.4	62.6	75.7	67.7	63.4
V5	105.5	87.2	69.1	108.2	89.6	72.5
V6		91.3	72.8		93.6	74.2
N2	77.6		62.9	88.6		67.0
N4	76.9		60.1	91.0		67.4
T2	73.2		58.3	87.1		66.4
T4	78.4		60.4	97.6		76.0
Z1	74.9		60.6	78.6		64.9
W	75.0		60.6	75.2		61.8
VN1		87.3	69.5		97.6	75.8
VN3		94.4	72.9		102.1	79.4
VT1		85.7	67.8		97.3	77.0
VT3		88.8	72.6		101.8	81.2
NC	75.2		60.4	74.6		59.7

* Tempering time: 20 h

定は 1 000 倍の走査電顕観察によって行い、測定視野は試料中央部約 25 mm² 内の約 30 視野である。しかしボイド数は研磨条件のわずかの差によつてかなりの差異を生じるため同一試料に関して 3 回の研磨を行つてその都度測定を行い、測定値はその上限と下限の幅で示した。

一方、水素脆化試験は、450 °C、150 kgf/cm² の水素中で水素を添加した丸棒の室温における引張破断絞りを測定することによつて行つた。試験片の平行部は、9.9 φ×42mm、引張速度はクロスヘッドスピード 1 mm/min である。水素吸収の装置は別報⁴⁾ に使用したのと同じであり、試験片が短時間に取り出せるように工夫されたオートクレープである。このオートクレープを用いて、

450 °C、150 kgf/cm² の水素中に約 5 h 保持したあと試験片を取り出し、液体窒素中に保存した。引張試験に際しては、この試験片をアルコール中で室温にもどした。この場合、標準的 2 1/4Cr-1Mo 鋼の試験片中に固溶している水素は 3～3.5 ppm である。ただし、前報⁴⁾ で示したように、固溶水素量は材料強度や V 添加によつて変化する。なお標準的な 2 1/4Cr-1Mo 鋼に関しては、150 kgf/cm² の水素環境下では、450 °C はもとより 550 °C において 1 000 h 保持しても水素侵食は発生しない⁵⁾。

一方、水素侵食の実験結果において示すように、供試材のうち Ni 添加材 (NC) 以外は標準的 2 1/4Cr-1Mo 鋼と同等以上の耐水素侵食性を有する。従つて、今回の水素添加条件下で水素侵食が発生する心配は、少なくとも NC 鋼以外は全く無い。また NC 鋼においても、350 °C 大気中での脱水素処理後、絞りが完全に回復することから、絞りの低下は水素脆化によるものである。この絞りの低下の回復は R1 鋼についても確認された。

さらに、水素侵食および水素脆化におよぼす V、Nb、Ti の影響の機構を考察するため、これらの元素を含む試料中の炭化物をレプリカにより抽出し、分析電顕 (日立製作所製 H800) を用いて組成の調査を行つた。

また、1 部の試料に関して焼入性の調査も行つた。これは、熱処理シミュレート炉を用いてオーステナイト化処理後の冷却速度 (800～500 °C の平均速度) を変化させて初析フェライトの発生する臨界冷却速度を求めることによつて行つた。

3. 実 験 結 果

3.1 水素侵食におよぼす諸元素の影響

Fig.1 は、 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼に種々の元素を添加した試料におけるボイド発生数を、 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 、 $3\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼と比較して示したものである。横軸は、各元素の添加量である。この図から、Ti, Nb, Zr は 0.05 % 以下の微量で耐水素侵食性を著しく改善すること、V はこのような微量では効果が無いが約 0.25 % の添加で有効であることがわかる。しかし、W は効果が無く、Ni は 0.5 % でも有害である。

Photo.1 は $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼と、 $3\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼におけるボイド発生状況の例を比較して示したものである。従来 Ti, Zr, V, Nb, W はすべて耐水素侵食性改善に有効とされてきたが³⁾、少なくとも $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼においては W は効果が無く、また V も微量では無効であることがわかった。また Ti, Zr, Nb の有効量が極めて微量であることもわかった。一方、Ni の悪影響は 1 % 以上の添加で生じるとされていたが³⁾、0.5 % でも顕著な悪影響が確認された。

3.2 水素脆化におよぼす諸元素の影響

Fig.2 は、水素添加材および水素フリー材の引張破断絞りを 6 種類の鋼に関して示している。横軸は引張強さである。また図中のデータは 950 °C と 1100 °C のオーステナイト化温度のものを含んでいる。標準的な $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ および $3\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼 (R, 3C 鋼) に比較して V を 0.24 % 以上添加した鋼 (V 鋼) の水素添加による絞りの低下が少ないことは既に報告したとおりであるが⁴⁾、Nb や Ti にはこのような水素脆化抑制効果は認め

られない (N, T 鋼)。約 0.25 % の V に加えて微量の Nb あるいは Ti を複合添加した鋼は、V 単独添加材と同様優れた耐水素脆性を示している (VN, VT 鋼)。各元素の影響を定量的に比較するために、水素フリー材と水素添加材の絞りをそれぞれ R_0 , R_H として、 $(R_0 - R_H)/R_0$ すなわち水素による絞りの減少率を求め、引張強さ 70 kgf/mm² における値 (%) を示したのが Fig.3 である。横軸は各元素の添加量である。この図には Zr, W, Ni のデータも含まれている。また、Nb, Ti 添加材に関してはオーステナイト化温度が 1100 °C の場合のデータも加えてある。この図からわかるように、Nb, W, Ni の添加によつて絞りの減少率 (縦軸) はほとんど変化せず、これらの元素は水素脆化改善に効果が無い。また、Ti や Zr の添加によつて絞り減少率は増加しており、これらの元素は水素脆化に対してむしろ悪影響を示している。一方、V に加えて微量の Nb あるいは Ti を複合添加した材料の値は V 単独添加材の値とほぼ等しく、V の有効性が Nb や Ti との共存によつて変化しないことがわかる。結局、水素脆化抑制に有効な元素は約 0.2 % 以上の V だけである。

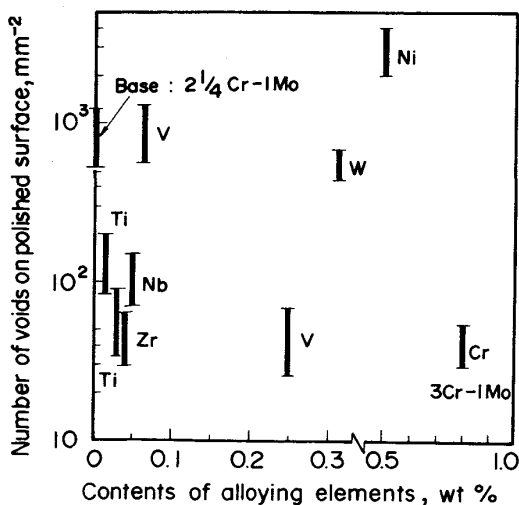
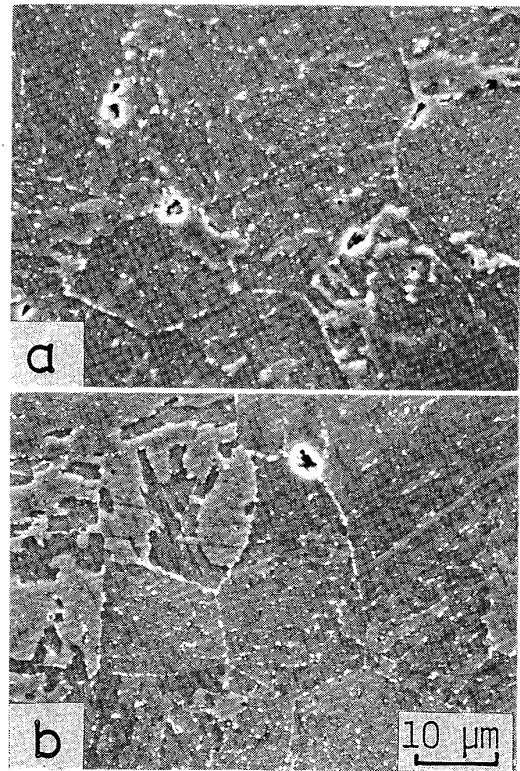


Fig. 1. Effect of alloying elements and their contents on hydrogen attack in $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ steel.



a: $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ steel b: $3\text{Cr}-1\text{Mo}$ steel

Photo. 1. Difference in the number of voids by hydrogen attack between $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ and $3\text{Cr}-1\text{Mo}$ steels.

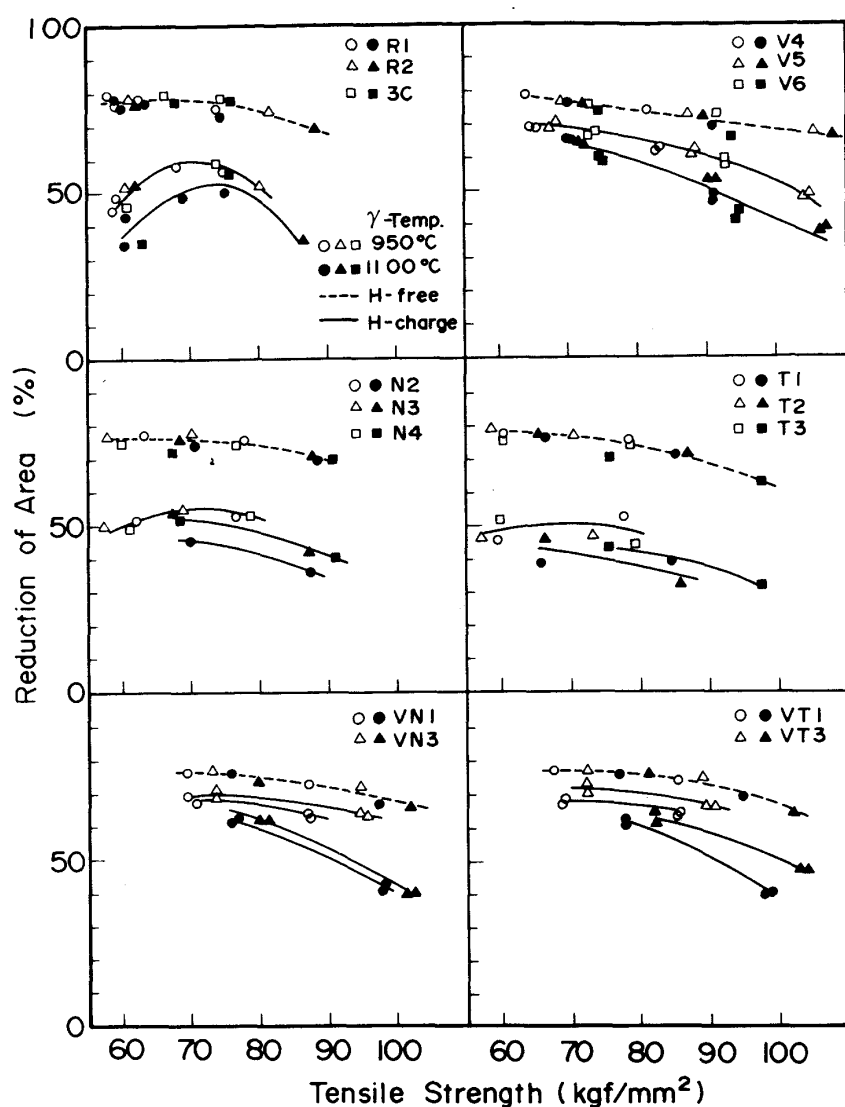


Fig. 2. Reduction of area before and after hydrogen charge in 2 1/4 Cr-1Mo steels alloyed with V, Nb and Ti.

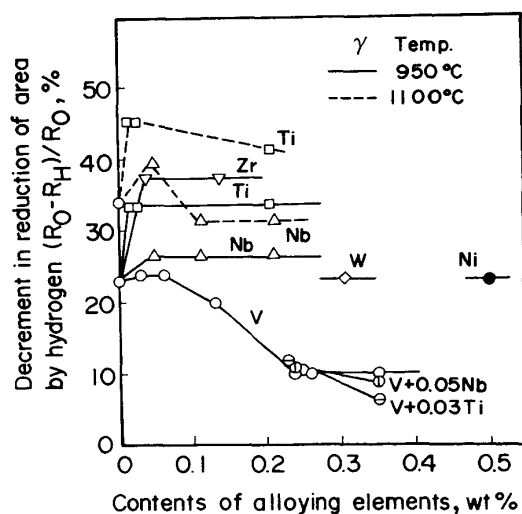


Fig. 3. Effect of alloying elements and their contents on hydrogen embrittlement in 2 1/4 Cr-1Mo steel.

4. 考 察

4.1 炭化物の形態および組成と耐水素性

Vの添加が水素脆性を抑性することとその機構については別報において既に報告した⁴⁾。そこでは、Vが炭化物を微細化して同時に室温近辺における水素の拡散速度を著しく低下させることを示し、水素に対する炭化物界面のトラップ効果によってVの影響を説明した。一方、耐水素侵食性が炭化物の安定性に強く依存することはMoやCrの影響を通して良く知られている。従つて、ここでは炭化物の形態および組成におよぼすV、Ti、Nbの影響に関する調査結果をもとに、これらの元素の耐水素性におよぼす影響について考察する。

はじめに炭化物の析出状況を Photo.2 に示す。0.26 % V添加材においては粒内に微細な炭化物が析出し、粒界の炭化物も基準材よりも小さい。別報⁴⁾において、こ

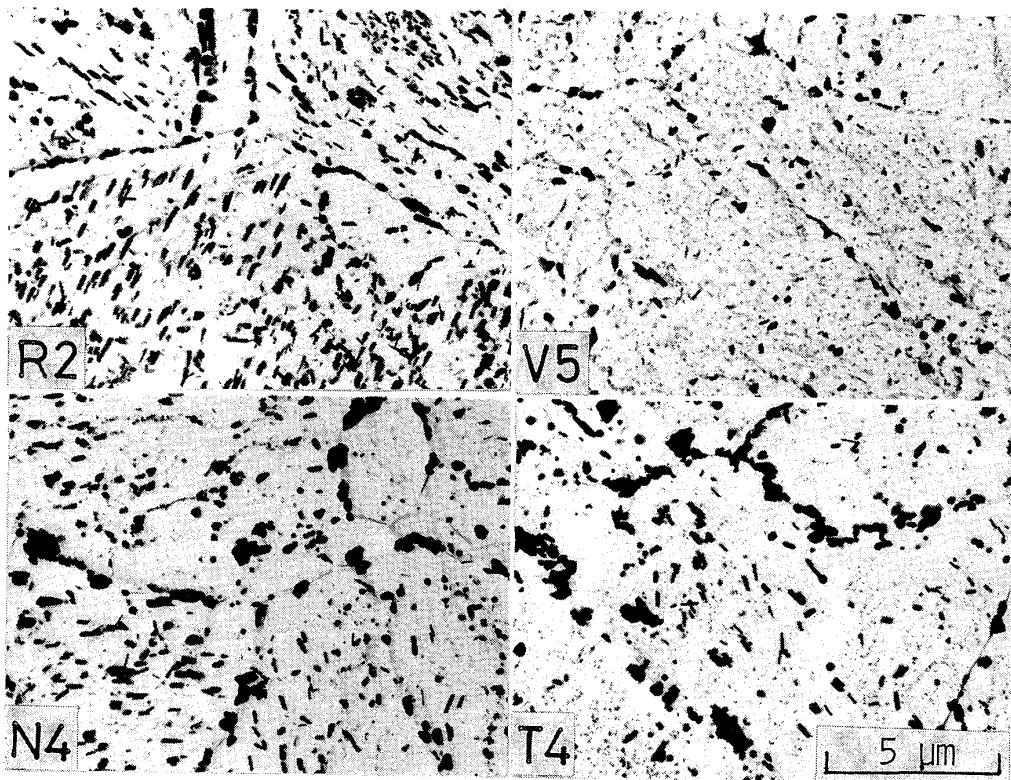


Photo. 2. Morphology of carbides in standard $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo steel and $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo steels alloyed with 0.26 % V, 0.21 % Nb, and 0.21 % Ti.

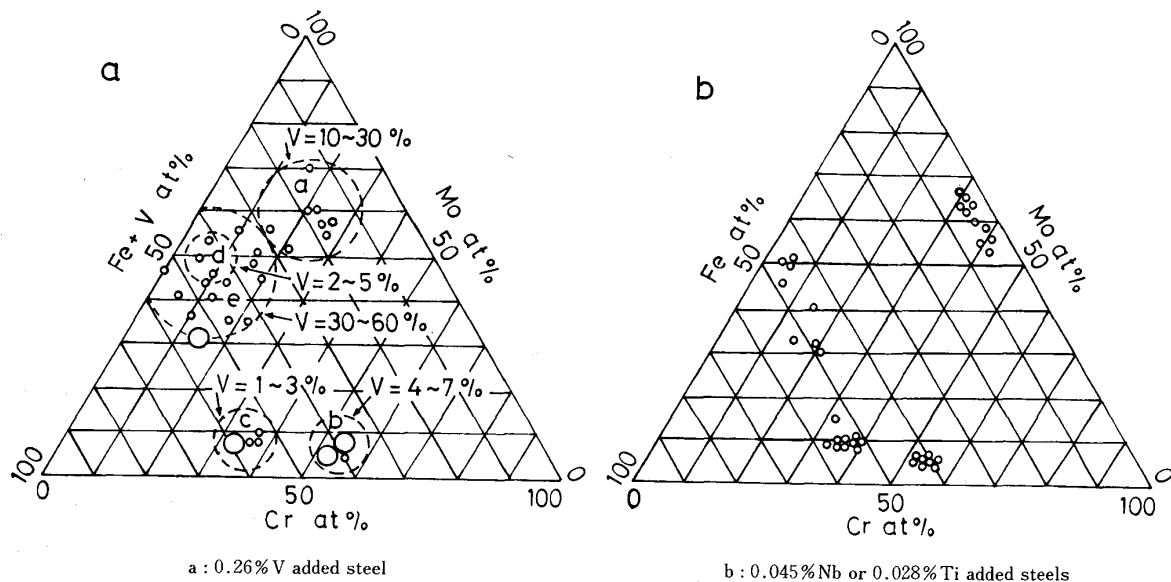


Fig. 4. Composition of carbides in $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo modified steels.

のような炭化物の微細分散が水素脆化を抑制することを示し、その機構を炭化物界面の水素トラップ効果およびその温度依存性によって説明した。一方、Ti、Nbをそれぞれ 0.21 % 添加した鋼においてはむしろ炭化物の粗大化が認められ、水素脆化に対して好ましくない組織を示している。V、Nb、Ti の添加によってこのような異なった炭化物形態が生じる理由および耐水素侵食性が改

善される機構を把握するために、これらの元素をそれぞれ 0.26, 0.045, 0.028 % 含む試料について、炭化物の組成を分析電顕によって調査した。その結果次のことが明らかになった。まず、V 添加材においてはすべての炭化物が Cr、Mo、Fe そして V を含んでおり、それらの組成から約 5 種類に分類されることがわかった。Photo. 3 はそれら 5 種類の炭化物および組成スペクトルの代表

例を示したものであり、Fig.4a はこれらのデータを Cr, Mo, Fe+V 量を示す座標系にプロットしたものである。ただし、これら 4 元素の合計を 100 % とした。プロットした小さな円はデータ 1 個に対応し、大きな円は 5 個以上のデータを示す。さらに、破線で囲った五つのグループは Photo.3a~e の 5 種類の炭化物に対応しており、これらの炭化物をタイプ a~e と呼ぶことにする。各グループごとに V 量の範囲を示してある。

ところで V 添加の無い標準的な 2 1/4Cr-1Mo 鋼の炭化物の組成および結晶構造との対応が PILLING と RIDLEY によつて報告されており⁶⁾、それによると、上記 5 種類の炭化物のうちタイプ b~d の Cr, Mo, Fe 組成はそれぞれ M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C と一致しており、それらの M の 1 部が V によつて置換されたものと思われる。V 含

有量は 10 % 未満であり特に $M_{23}C_6$, M_6C に対応する炭化物の V 量は 5 % 以下の少量である。これらに対してタイプ a と e は V を多量に含み、この意味で V 添加材に特徴的な炭化物である。また微細であることも重要な特徴である。なお、タイプ a と e の組成上の境界は明確ではないが、タイプ a は M_2C の組成に近いことと、V 量の範囲が広いことから、便宜的に V=30 % を境に分類したものであり、結晶構造の同定およびその点からの分類はできなかった。ただし、タイプ e の中でも特に微細なものに関しては、Photo.4 に示すように VC タイプであると判定されたものもあつた。この例における V 量は 51 % である。従つて、タイプ e のうち少なくとも 1 部は MC の 1 部が Mo や Cr によつて置換されたものと推定される。タイプ a, e の組成域における炭化物の結晶学的な分類特に M_2C や MC との関連は今後の問題である。いずれにしても、これらの炭化物が V を多量に含有することと、微細であることの 2 点が重要である。前者は、炭化物の安定化によつて耐水素侵食性を改善し、後者は、水素に対するトラップサイト増加によつて水素脆化を抑制する⁴⁾と判断される。さらに、他のタイプの炭化物にも侵入した V は、それらの安定化および粗大化防止にも寄与していると思われる。

以上の V の役割とは対照的に、0.028 % Ti あるいは 0.045 % Nb を添加した 2 1/4Cr-1Mo 鋼においては、Cr-Mo-Fe 炭化物中に Ti, Nb は検出されなかつた。Fig.4b はこれらの鋼における炭化物の Cr, Mo, Fe 組成である。組成的に 4 種類に分類されるが、これらは標準的な 2 1/4Cr-1Mo 鋼におけるものと一致する。従つて、Nb や Ti は、Cr-Mo-Fe 炭化物と複合することなく、約 20~30 ppm の N を固定した残りは TiC や NbC として存在して炭素の固定に寄与するものと思われる。

ところで Ti, Nb は水素脆化抑制に対しては無効である。この理由は次のとおりである。水素脆化抑制には微細な TiC , NbC の析出が必要であり、そのためにはオーステナイト化処理の際に Ti, Nb が固溶しなければならぬ。しかも V の添加が 0.2 % 以上必要であることが示すように、これに匹敵する多量の固溶が必要である。しかしながら TiC , NbC の溶解度積は VC に比較して非常に小さいため 950~1100 °C でそのような固溶は不可能である。Photo.2 に示したように 0.21 % の Ti, Nb を添加した試料の炭化物が微細化しないのはそのためである。

以上のように、0.2 % 以上の V は水素脆化、水素侵食両方の改善に有効であり、Ti, Nb は水素脆化に対しては無効だが、水素侵食に対しては 0.05 % 以下の微量

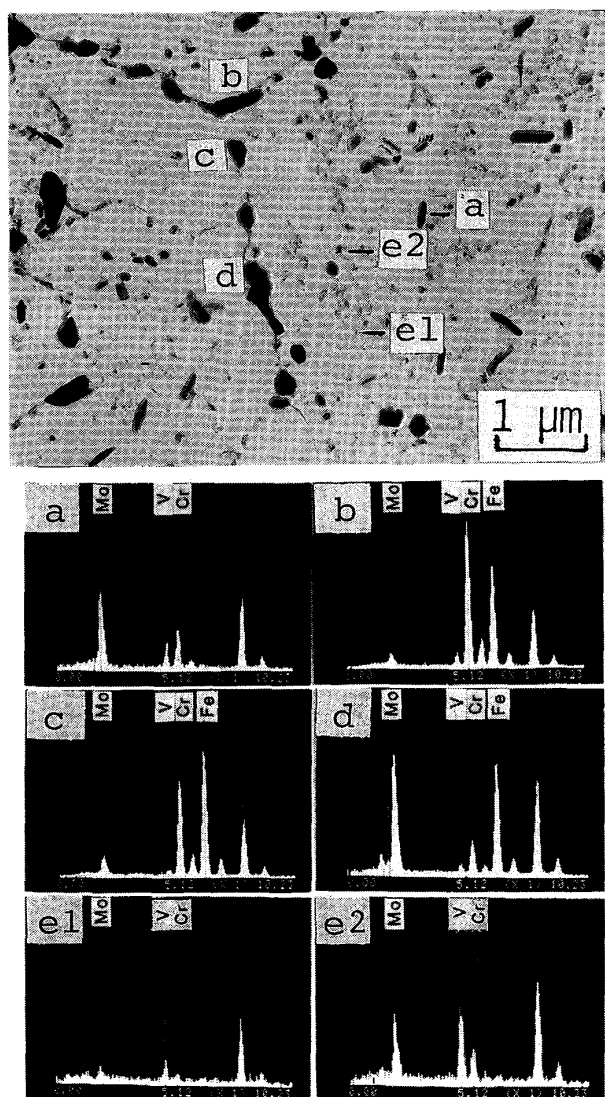


Photo. 3. Carbides in 2 1/4Cr-1Mo-0.26 V steel which have different composition of Cr, Mo, Fe and V.

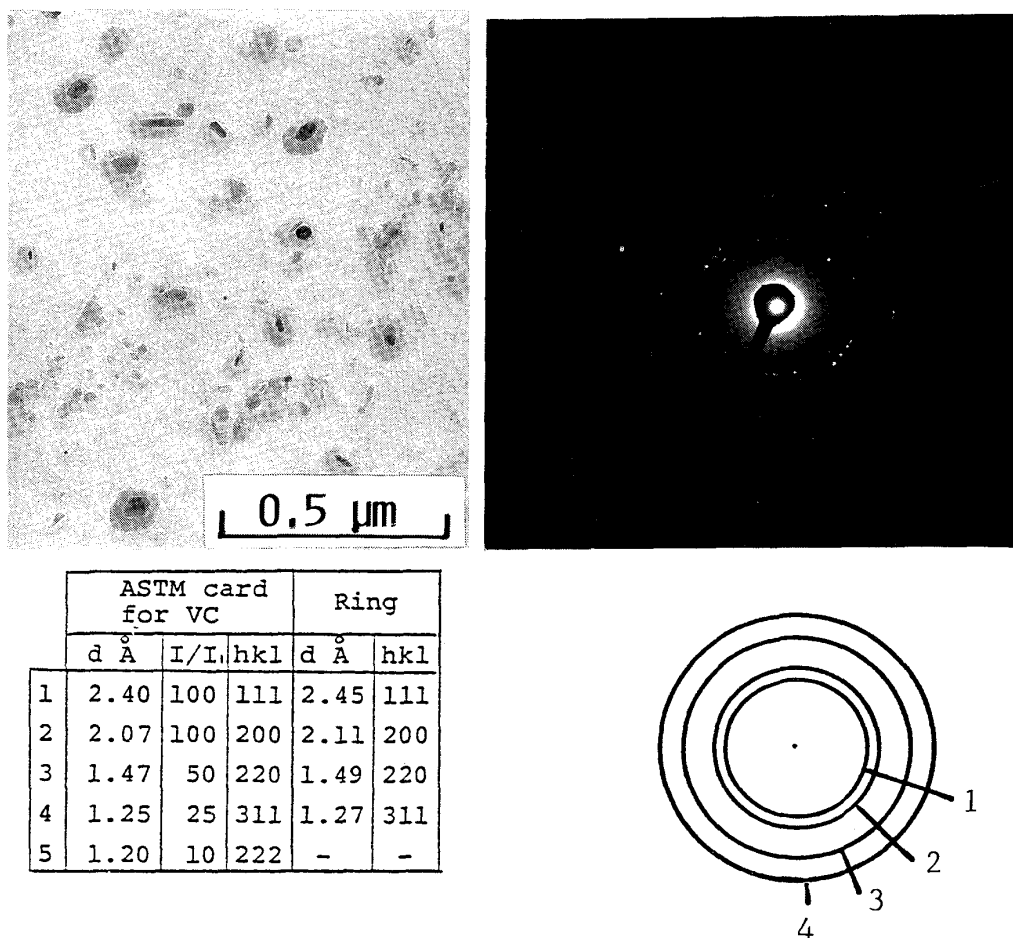


Photo. 4. VC type carbides in 2 1/4 Cr-1Mo-0.26 V steel.

で有効である。石黒らは、0.25 % V-0.019 % Ti-0.0023 % B を添加した 2 1/4 Cr-1Mo 鋼の耐水素侵食性が優れていることを示し、電解抽出炭化物の X 線回折結果に基づいて、その原因が VC の形成と Mo₂C の消滅にあるとしているが⁷⁾、今回の研究によると、Ti の効果も無視できず、また、上に説明したように、タイプ a, e の炭化物は結晶構造的に複雑であることが予想され、必ずしも M₂C が消滅して MC が析出すると割り切ることはできない、むしろ M の組成に注目すべきであり、多量の V の含有による安定化が重要である。一方、高野らは、M₂C よりも M₇C₃ の存在が耐水素侵食性を低下させると判断している⁸⁾。この場合にも、V 置換による M₇C₃ の安定化が重要な意味を持つことになる。

4.2 V-Nb-Ca 添加鋼の諸性質

耐水素性の改善に約 0.2 % 以上の V の添加が有効であることが明らかにされた。これに 0.05 % 以下の微量の Nb, Ti を複合添加すれば耐水素侵食性のいつその改善が期待される。さらに、別報⁴⁾によると、大型鋼塊材における水素脆化抑制や水素誘起割れ防止のためには

Ca の添加による非金属介在物の微細化や球状化および S 量の低下が効果的である。

ところで耐水素性以外の諸性質の点から添加元素の選択をすると次のようになる。まず、厚肉の圧力容器を製造するためには高い焼入性が必要であるが、V の添加はこれを低下させることがわかった。焼入性の評価は、オーステナイト化温度から種々の速度で冷却した試料における初析フェライト発生の有無を調べ、その臨界の冷却速度によつて行つたが、一般の 2 1/4 Cr-1Mo 鋼の臨界冷却速度約 5 °C/min に対して、0.26 % V 添加鋼 (V5) では 30 °C/min であつた。オーステナイト化温度を 1020 °C まで上げてオーステナイト粒径を大きくしても 15 °C/min であつた。焼入性改善には Ni の添加が有効であるが、Fig.1 に示したように耐水素侵食性を悪化させる。しかしながら、0.24 % V に、さらに約 0.05 % Nb を複合添加した上、(VNI) オーステナイト化温度を 1020 °C に高めると焼入性の著しい改善が認められて臨界冷却速度は約 2 °C/min であつた。Nb のこのような効果に対して、Ti の複合添加はオーステナイト粒を細

粒化して焼入性を阻害した。

焼入性以外に高温強度も重要であるが、別途行つた系統的な実験によると、0.05 %Nb は、クリープ強度向上にも有効である⁹⁾。さらに Ca 添加は、耐水素性改善のみならず溶接熱影響部における SR 割れの防止にも有効であり、V の添加は SR 割れ感受性を高めるため Ca 添加は特に効果的である⁹⁾。

結局、2 1/4Cr-1Mo 鋼に対して 0.2 % 以上の V と、0.05 %Nb を添加し、Ca 処理を行うことによつて耐水素性はもとより、焼入性、高温強度、溶接性に優れた鋼が得られることがわかつた。

5. 結 言

高温高压水素を利用する压力容器に使用される 2 1/4Cr-1Mo 鋼に対して種々の元素を添加し、その効果おもに耐水素侵食性と耐水素脆性の観点から調べ、次の結果を得た。

1) 耐水素侵食性の改善に、約 0.2 % 以上の V の添加あるいは 0.05 % 以下の微量の Nb, Ti, Zr の添加が有効である。しかし W は効果が無く、Ni は 0.5 % でも有害である。

2) 耐水素脆性の改善に約 0.2 % 以上の V の添加が有効であるが、Nb, W, Ni は効果が無く、Ti, Zr は有害である。0.2 % 以上の V と微量の Nb あるいは Ti を複合添加した鋼は V 単独添加材とほぼ同じ性能を示す。

3) 2 1/4Cr-1Mo 鋼に析出する炭化物はすべて

Cr-Mo-Fe を組成としているが、0.26 % V 添加材ではこれらの炭化物すべてがさらに V を含有し、特に V を 10~60 % 含有する微細な炭化物が多量に形成される。この結果生じる炭化物の微細化と安定化が、それぞれ、耐水素脆性と耐水素侵食性を改善する。

4) 0.045 %Nb あるいは 0.028 %Ti 添加材においては Cr-Mo-Fe 炭化物内に Nb, Ti は検出されなかつた。従つて Nb, Ti による耐水素侵食性の改善は、NbC や TiC 形成による炭素固定によるものと思われる。また水素脆化抑制に無効である理由は、オーステナイト化処理時の Nb や Ti の固溶量が少ないため脆化抑制に必要なほど多量の微細炭化物を形成し得ないためである。

文 献

- 1) API Publication 941, Third ed. (1983) May [American Petroleum Institute]
- 2) API Publication 945 (1975) June [American Petroleum Institute]
- 3) 石塚 寛, 千葉隆一: 鉄と鋼, **56** (1970), p. 93
- 4) 酒井忠迪, 高木 勇, 浅見 清: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1375
- 5) JPVRC Report No. MHE-5 (1981) Jan. [JPVRC]
- 6) J. PILLING and N. RIDLEY: Metall. Trans., **13A** (1982), p. 557
- 7) 石黒 徹, 大西敬三, 渡辺十郎: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 70
- 8) 高野俊夫, 鈴木治雄, 東田幸四郎, 山田 真, 田川寿俊, 津山青史: 鉄と鋼, **70** (1984), S 635
- 9) 勝亦正昭, 高木 勇, 酒井忠迪, 高橋英司, 松本陽二, 大津英明, 内田博幸: 鉄と鋼, **70** (1984), S 641, S 642