

解説

研究会成果報告-18

固液共存体のダイナミクス解明と 凝固偏析の制御技術の発展に向けて

Toward Elucidation of Dynamics in Solid-liquid Coexistence and
Development of Technique for Controlling Segregation during Solidification

北海道大学
大学院工学研究院
准教授 大野宗一
Munekazu Ohno

大阪大学
大学院工学研究院
助教 柳楽知也
Tomoya Nagira

(現:大阪大学 接合科学研究所 准教授)

秋田大学
大学院理工学研究科
准教授 棗 千修
Yukinobu Natsume

東北大学
大学院工学研究科
教授 及川勝成
Katsunari Oikawa

防衛大学校
機能材料工学科
教授 江阪久雄
Hisao Esaka

秋田大学
大学院理工学研究科
教授 大笹憲一
Kenichi Ohsasa

京都大学
大学院工学研究科
教授 安田秀幸
Hideyuki Yasuda

1 はじめに

鋼種や鋳造条件に応じて、鋳塊には様々なマクロ偏析が生成する。肉眼スケールの濃度の不均一分布であるマクロ偏析は、鋳塊品質に悪影響を及ぼす因子であり、その生成過程を正しく理解し、制御することが求められる。マクロ偏析は、デンドライト樹間で形成した溶質濃化液相が長距離にわたって移流した結果として生じる。その移流は、熱・溶質対流、凝固収縮流、注湯・回転・曲げ等の鋳造条件に依存する強制対流に起因する複雑なものであり、マクロ偏析の生成過程を理解することは容易なことではない。

マクロ偏析の生成過程において液相の流動のみが関与する場合は比較的 understanding が進んできたが、中・高固相率の固液共存体において固相が移動するような場合や固液共存体の変形が関与する場合には不明な点が多く残されてきた。「ミクロ・マクロ偏析制御研究会(平成21年度-平成24年度、主査:防衛大学校 江阪久雄)」では、a) 固液共存体の力学挙動の制御、b) 凝固組織の等軸化・複雑化による液相流動の制御、というマクロ偏析制御に関する新たな方向性が示され、さらにはc) マクロ偏析モデルの適用範囲の拡張と高精度化という課題が浮き彫りになった。これらの背景を受け、「固液共存体の挙動制御によるマクロ偏析低減 研究会(平成26年度-平成28年度、主査:北海道大学 大野宗一)」が設立され、A)

固液共存体の力学挙動の解明、B) 凝固組織制御、C) シミュレーション・モデルの構築を三本柱とする研究活動を行った。その場観察、モデル実験、そして計算機シミュレーションを活用し、連続鋳造、大型インゴットキャスティング、遠心鋳造におけるマクロ偏析の生成過程の解明と制御を目指した研究を行った。

本研究会の成果は、鉄と鋼、Vol.103, No.12 (2017) の特集号“固液共存体のダイナミクスと凝固偏析の制御”¹⁾にまとめられている。紙面の都合上、ここで成果の全容を説明することはできないため、上記の三本柱A-C)の中から代表的な成果のみを紹介したい。固液共存体の変形挙動のその場観察、モデル実験による凝固組織制御とマクロ偏析と関係の解明、それに関係したデンドライト形態の評価、そしてメゾ・マクロスケールの各種数値シミュレーション手法の開発、最後に遠心鋳造のその場観察実験について紹介する。

2 Al-Cu合金における固液共存体の引張・圧縮変形のその場観察

鋳造プロセスにおける外的要因や凝固収縮などの内的要因により、固液共存状態において、引張、圧縮、せん断などの変形が起こり、割れや偏析などの鋳造欠陥が発生することがある。そこで、時間分解X線イメージングを利用して、Al-Cu合

金の固液共存体の引張変形と圧縮変形その場観察を行い、粒子スケールでの変形挙動、割れの形成機構について調べ、変形モードによるそれらの違いについて議論した。

三次元固相率60%、球形に近い固相粒子が分散したAl-Cu合金の固液共存体の引張変形(変形開始時の平均ひずみ速度 $3.45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)を行った。Fig.1はAl-10mass% Cu合金の引張変形過程のX線透過像と局所ひずみ速度の二次元分布である。平均ひずみが0.025までの間、引張方向に対して垂直面内で、複数の不均一変形帯が活動し、試料の変形が起こった。さらにひずみが大きくなると、複数の不均一変形帯が一つの不均一変形帯に集約され、平均ひずみが0.040になると、集約された不均一変形帯において、変形が局在化し、引張方向に対して法線面で割れが発生した。この時、局所ひずみ速度は、平均ひずみ速度の約10倍の $5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ まで増加した。

三次元固相率55%、球形に近い固相粒子が分散したAl-Cu合金の固液共存体の圧縮変形(試料全体のひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)を行った。せん断応力が最大となる圧縮面に対して45°に近い角度において、バンド状に周囲より低固相率のせん断帯や

割れが形成された。せん断応力が大きくなる領域において、せん断応力に対する不安定性により局所的に固相粒子の再配列が起こり、せん断ひずみの局在化によって、周囲より固相率が低いせん断帯が形成された。せん断ひずみ速度の大きさは、試料全体のひずみ速度より一桁近い高い値を示した。

固液共存体の引張変形と圧縮変形では、いずれも不均一変形を示すが、割れの形成機構が異なる原因は、固相粒子間の力の伝播モードの違いが挙げられる。圧縮変形では、引張変形と同様に、液相流動により、圧力勾配による力と粘性による力も作用するが、物理的に接触した固相粒子間に作用する力が支配的である。

3 凝固組織制御によるマクロ偏析低減の可能性の探索

凝固収縮を主たる駆動力とする、凝固中～末期に流動を生起させ、マクロ偏析を再現するラボサイズの鑄造実験方法を確立した^{2,3)}。これは、Fig.2に凝固の経過を模式的に示すように、小型鑄片のほぼ中央部でブリッジングが起こるように故意にチル板を配置した直方体形状の鑄型にAl-10mass% Cu合金を鑄造するものである。チル板設置部の下部中央にマクロ偏析が再現できる。

この鑄造実験方法を利用し、等軸晶組織を前提とした時に、等軸晶の径と形態複雑さを制御することによるマクロ偏析低減可能性を実験的に検討した。

予備的検討として、(1) Ti-B系の微細化剤の添加量により等軸晶粒径 (d) が制御できること、(2) 鑄造直後に $f=200 \text{ Hz}$ 、 $A=0.05 \text{ mm}$ の機械的振動を鑄型全体に印加することに

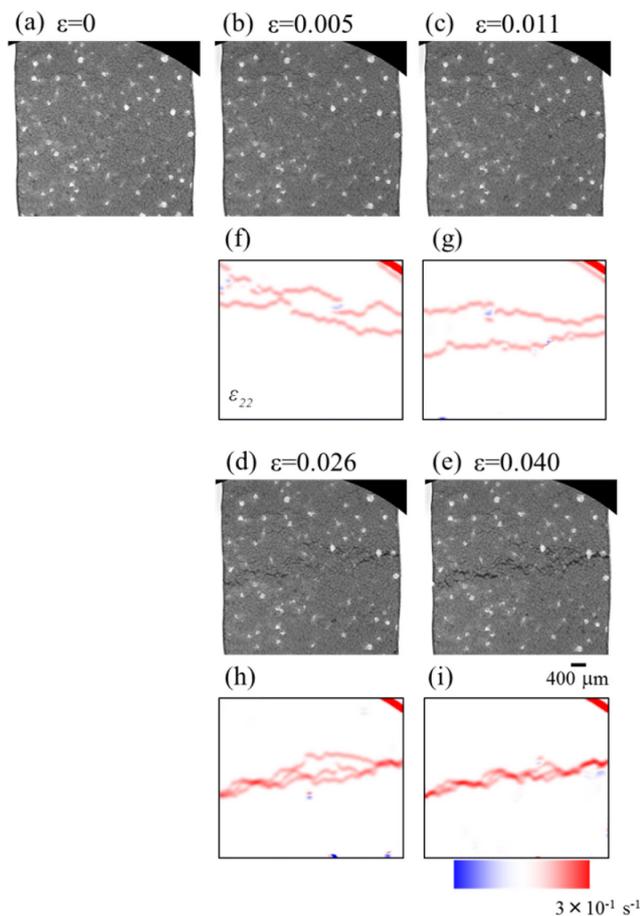


Fig.1 (a-e) Tensile deformation of Al-10mass%Cu sample at $g_s \sim 60\%$. (f-i) Distributions of tensile strain rate(ϵ_{22}) at $\epsilon = 0.005, 0.011, 0.026, \text{ and } 0.040$.

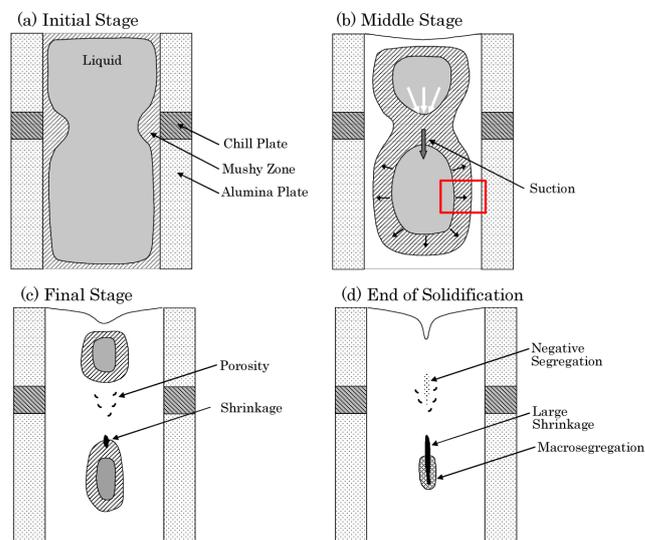


Fig.2 Model for solidification sequence and formation mechanism of macrosegregation in the mold used in this research project.

より、フラクタル次元 (D_f) で評価した等軸晶の形態複雑さを増大できることを明らかにした⁴⁾。

その後、マクロ偏析をラボサイズで再現できる鋳型に鋳造し、マクロ偏析の生成状況を定量評価した。その結果、マクロ偏析に対応するブリッジング部直下の最大共晶面積率 (f_E^{max}) は次式で示されることが明らかになった。

$$f_E^{max} = 5.6 \times 10^{-3} d - 2.08 D_f + 2.11$$

この式の意味することは、等軸晶粒径が小さいほど、等軸晶形態が複雑なほどマクロ偏析は軽微になるということである。Fig.3に樹間流動の凝固組織依存性を模式的に示す。等軸晶粒径が小さいほど、等軸晶形態が複雑なほど凝固中～末期の樹間での液相流動が抑制でき、その結果マクロ偏析は抑制できるものと考えられる⁵⁾。また、透明有機物を用いた可視化実験により、凝固末期に樹幹に生成する気泡の動きから、末期の樹間流動を推測した。等軸晶形態が複雑であれば流動の経路が複雑になり、流動が困難になることが示唆された⁶⁾。

以上より、凝固組織制御によるマクロ偏析低減の可能性が大であることが示された。

4 合金の dendrite 組織形態の評価

マクロ偏析を抑制する方法の一つとして dendrite 形態を緻密にし、dendrite 間液相の流動抵抗を高める方法がある。dendrite 形態を制御する上で、dendrite 形態を定量的に評価する方法が必要になる。従来 dendrite 形態を定量的に表現するパラメータとしては一般に dendrite アーム間隔が用いられてきた。本研究では dendrite の「フラクタル次元」および「無次元周囲長」の有効性について

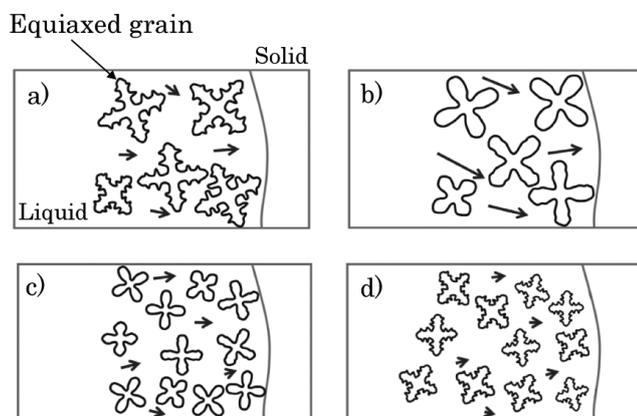


Fig.3 Schematic drawings for liquid flow in the mushy zone indicated in the rectangular region in Fig.1b),
 a) In case of large and complex equiaxed grains
 b) In case of large and simple equiaxed grains
 c) In case of fine and simple equiaxed grains
 d) In case of fine and complex equiaxed grains

検討した。「フラクタル理論」は1970年代中頃に自己相似性を有するパターンを記述するために提唱されたものである。無次元周囲長は試料の2次元断面に観察される初晶 dendrite の面積の総和を S_1 とし、初晶の総周囲長を L_1 とする。次に S_1 と同じ面積を有する円の円周を L_2 として比 $L=L_1/L_2$ を無次元周囲長と定義する。本研究の成果をまとめると以下の通りである⁷⁾。

(1) フラクタルには図形を x 方向と y 方向に均等に拡大すると同じ図形が現れる「自己相似フラクタル」と、図形に異方向性がある「自己アフィンフラクタル」がある⁸⁾。フェーズフィールド法で dendrite のフラクタル特性を調査した結果、dendrite は自己相似フラクタルとみなしても差し支えない。

(2) 一方向凝固、空冷および炉冷等冷却法が異なり、dendrite 組織が異なっても、フラクタル次元および無次元周囲長は部分凝固時間にのみ規定される。従来、部分凝固時間は二次 dendrite アーム間隔 (SDAS) から推察されてきたが、SDAS の測定は柱状 dendrite の成長方向に平行な面で行う必要があるが、フラクタル次元および無次元周囲長は凝固組織に関わらず、また観察断面に関わらず測定が可能であり、部分凝固時間を簡便に評価出来るパラメータである可能性が示された。

(3) 鋳造材のフラクタル次元および無次元周囲長が増加すると試料の引張強さは増加した。この結果は両パラメータの機械的特性予測への応用の可能性を示す。

(4) 実際の dendrite 組織の無次元周囲長を透過率見積りのための固液共存体の液相チャンネルのねじれ因子の項に適用すると、透過率を求めることが出来る。

以上、「フラクタル次元」および「無次元周囲長」は合金の dendrite 組織形態の評価に有効であると考えられる。

5 セルオートマトンモデルによるマクロ偏析の評価

マクロ偏析は、ミクロスケールの現象 (ミクロ偏析、組織形成など) とマクロスケールの現象 (熱移動 (凝固伝熱)、液相流動など) が複合的に関連したマルチスケールの現象であるため、モデルが複雑化し全ての要素を考慮すると計算量も膨大になる。現状のマクロ偏析シミュレーション・モデルでは、温度場、濃度場、流れ場をマクロスケールの現象として取り扱うことが多いが、ミクロスケール現象の影響を詳細に把握することができない。そこで本研究会では、ミクロスケールの凝固結晶粒組織の形成を考慮した CA モデルと従来のマクロ偏析モデルを組み合わせた新たなモデルの開発に着手した。紙面の制約上、ここではモデルの詳細な説明は省略

するが、開発したモデル^{9,10)}により得られた結果の一例を示す。Fig.4は連続鋳造鋳片に生成する中心偏析の生成要因の一つとされるマイクロ組織のブリッジングの影響についてのシミュレーション結果である。ブリッジングは局所的に強い凝固収縮流を発生させ、それによってブリッジング形成部近傍にマクロ偏析が生成すると考えられている。本モデルによるシミュレーションでは、柱状結晶粒組織のブリッジングが形成する直前に強い凝固収縮流が発生し、ブリッジング形成部よりも上部で負偏析、下部で正偏析が生成した。このように本研究会の成果としてマルチスケールのマクロ偏析シミュレーションの可能性が示され、マクロスケールの現象としてのみで取り扱われてきた従来モデルよりも高精度なマクロ偏析予測も期待できるようになってきた。

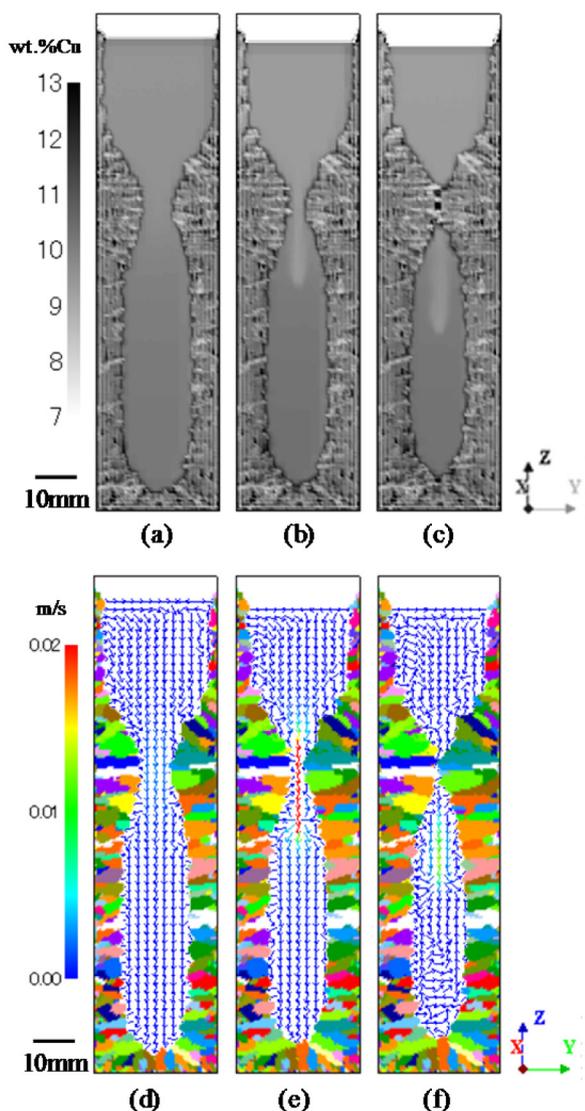


Fig.4 (a), (b), (c) Cu concentration distributions and (d), (e), (f) flow vectors of vertical cross section just before and after the bridging of columnar grains was formed. (Online version in color)

6 連続鋳造鋳片のマクロ偏析

連続鋳造プロセスで製造される鉄鋼材料鋳片では、主に中心偏析およびV偏析がマクロ偏析として問題となる。これらは、鋼の材質に大きな影響を及ぼすことから可能なかぎり軽減することが求められる。連続鋳造鋳片の中心偏析に関しては、荻林が系統的なレビューを行っている¹¹⁾。

スラブの中心偏析では、ロール間のバルジングやロールのミスアライメントなどの機械的要因で生じる未凝固部の流れによるマッシーゾーンの洗浄効果で中心偏析が生じると考えられ、数値シミュレーションでも説明されている¹²⁾。実際に、バルジングを軽減するために、狭ロールピッチ、ロールアライメントの整備が取り入れられ、中心偏析は劇的に改善されているが、スポット状の偏析がのこる場合もある。このスポット状偏析はV偏析をともなっているものがあり、凝固末期の凝固収縮との関連が示唆されている。一方、ブルームやピレットでは、等軸晶凝固のブリッジ部周囲にV偏析が見られ、その下部に中心偏析が見られることから、沈降等軸晶が引っかかることにより、その部分の凝固が下部より進行しブリッジを形成する。その後、下部の未凝固部が凝固する際の凝固収縮流によりV偏析が生じ、その先に中心偏析が生じると考えられている。村尾ら¹³⁾は、数値シミュレーションにより、ブリッジが発生する条件で凝固させれば、ブリッジ形成後に凝固収縮流によりV偏析が生成することを説明している。荻林¹¹⁾は、スラブのスポット状偏析も、凝固界面に観察されるマクロスケールの凹凸からブリッジが生じ、そのブリッジによる凝固収縮流が原因になるメカニズムを検討している。このような連続鋳造鋳片の中の流れや偏析のメカニズムは、十分に明らかになっているとはいえ、数値シミュレーションなどを援用しながらそのメカニズムを深く理解していく必要がある。ここでは、熱溶質対流と凝固収縮流を考慮したスラブの凝固シミュレーションを行った¹⁴⁾。

Fig.5にFe-0.55% C合金のシミュレーション結果を示す。計算の詳細条件は原著論文を参照いただきたい。長さ2m、厚さ250mmの矩形モデルで近似している。Fig.5 (a)は溶質分布、Fig.5 (b)は固相率分布を示している。Fig.5 (a)から鋳造方向にV字状の偏析が見られる。凝固収縮流を除いた熱溶質対流のみによる計算でも同様の偏析模様が見られたことから、このV偏析は溶質熱対流による固液界面の洗浄効果により生じると考えられる。Fig.5 (b)の固相率分布からは、マッシーゾーンにおける不均一凝固は見られないが、拡大すると偏析模様に対応して、僅かに不均一凝固していることが確認できた。本計算では、計算の精度上、凝固末期の凝固収縮流が十分な精度で計算できていないため、中心偏析は明瞭に計算できなかったが、計算メッシュを細かくすること

でより精度の高い計算ができると期待される。この溶質熱対流にともなうV字偏析が凝固不均一を生じ、凝固末期でミリスケールのブリッジを形成し、スポット状偏析の原因になるのではないかと考えられる。

7 ミクロ偏析の機械学習とマクロ偏析シミュレーション

複雑な流動が関与するマクロ偏析の生成過程を理解するため、前節で述べたように計算機シミュレーションを利用した解析が行われてきた。マクロ偏析の生成は铸塊の局所領域におけるミクロ偏析の形成に端を発するため、そのマクロ偏析予測のためのシミュレーション・モデルを開発するにあたっては、ミクロ偏析挙動の詳細を考慮する必要がある。しかし、従来、平衡凝固やScheilモデルに基づいた簡便なミクロ偏析モデルを用いることが多く、マクロ偏析の予測精度を低下させる原因の一つとなっている。現在ではフェーズフィールド法を用いれば、凝固中の複雑な組織変化に伴うミクロ偏析の生成過程を高精度に予測することが可能である。そこで本研究では、まず機械学習の方法であるディープニューラルネットワークを用いて、フェーズフィールド・シミュレーションから算出されるミクロ偏析挙動の結果を学習する計算システムを開発し¹⁵⁾、その機械学習の計算システムをマクロ偏析シ

ミュレーション・モデルに実装するという方法を開発した¹⁶⁾。試験的な試みとして、Fe-C、Fe-Si、Fe-Mn、Fe-P二元系合金を対象に、一方向凝固の定常状態からのミクロ偏析生成挙動を二次元フェーズフィールド・シミュレーションから算出し、それを訓練データとして機械学習に用いた。

マクロ偏析シミュレーションの計算例をFig.6とFig.7に示す。いずれもFe-0.1 mass% P合金の凝固を対象にした計算である。64 × 64 mmの二次元系を用い、上端、下端と右端の境界は断熱壁、左端の境界は5K/sの一定速度で冷却される条件で凝固する様子をシミュレートし、その間の固相領域における濃度変化を表している。Fig.6は従来と同様にScheilモデルのミクロ偏析式を用いた計算結果、Fig.7は今回開発

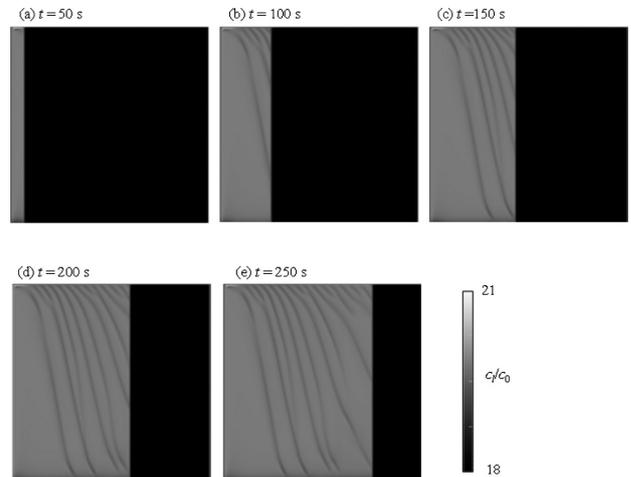


Fig.6 Snapshots of concentration fields at (a) $t = 50$ s, (b) $t = 100$ s, (c) $t = 150$ s, (d) $t = 200$ s and (e) $t = 250$ s calculated by the macrosegregation model based on the Scheil model. The concentration fields are represented by the gray scale.

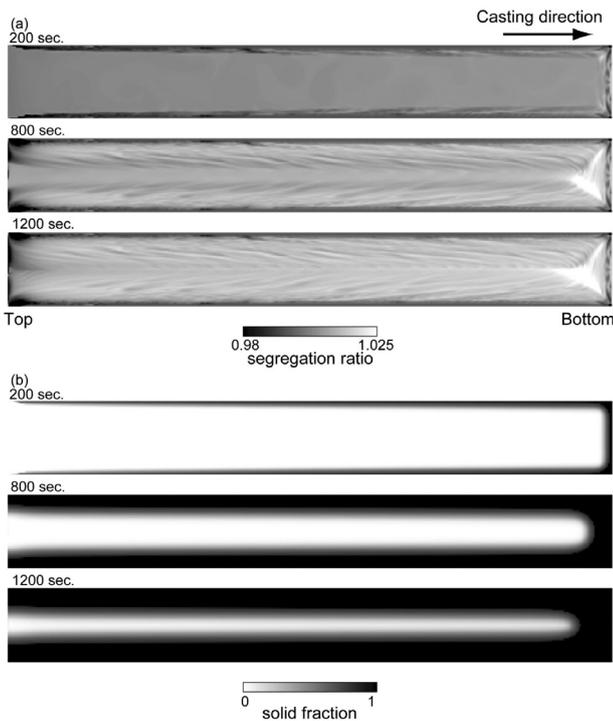


Fig.5 Result of simulation with effects of thermos-solutal flow and solidification shrinkage. (a) Carbon segregation map and (b) solid fraction map.

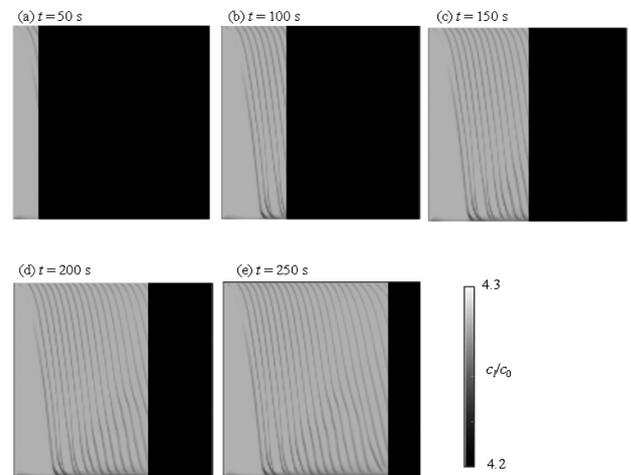


Fig.7 Snapshots of concentration fields at (a) $t = 50$ s, (b) $t = 100$ s, (c) $t = 150$ s, (d) $t = 200$ s and (e) $t = 250$ s calculated by the macrosegregation model based on 2D-PFM system. The concentration fields are represented by the gray scale.

した機械学習のマイクロ偏析計算システムを用いた計算結果である。偏析生成挙動に両モデルで大きな違いが現れている。マイクロ偏析挙動の違いによって液相中の自然対流が変化するため、チャンネルの形状やその本数も変化している。マクロ偏析予測において正確なマイクロ偏析挙動を考慮することの重要性を示した結果である。

上記の通り、機械学習で構築したマイクロ偏析計算システムをマクロ偏析モデルに導入した。このモデルにはマイクロ偏析に対する組織変化の影響が考慮されている点が重要である。ただし、本研究では一方向凝固における定常成長のみを対象にマイクロ偏析計算システムを構築したため、等軸晶凝固のマイクロ偏析や非定常凝固におけるマイクロ偏析挙動は考慮されていない。非定常凝固における種々の組織変化に伴うマイクロ偏析を学習する必要があり、それが今後の課題として残る。

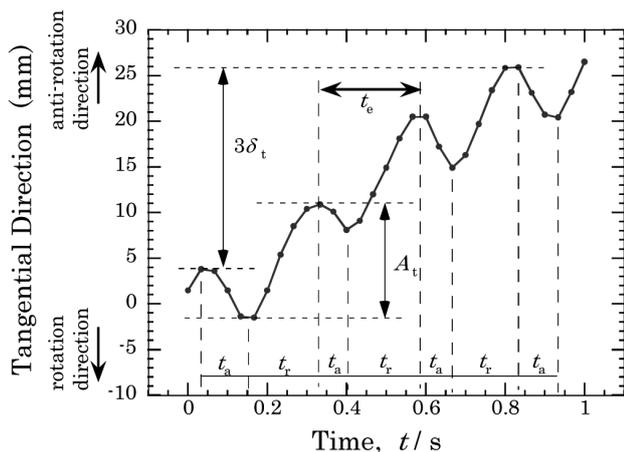


Fig.8 Movement of a certain equiaxed grain in tangential direction at a rotation rate of 250 rpm. Recording rate was 30 fps.

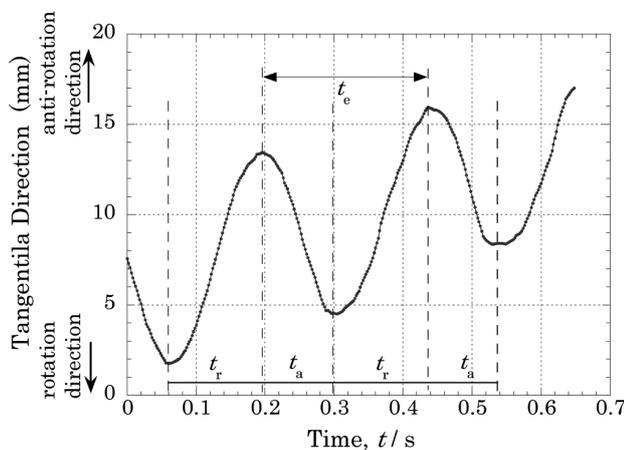


Fig.9 Movement of a certain equiaxed grain in tangential direction at a rotation rate of 250 rpm. Recording rate was 500 fps.

8 横型遠心鑄造プロセスの可視化実験による解析

圧延ロール製造などに適用される横型遠心鑄造プロセスにおいて、遠心力を受けながら凝固する現象の可視化実験¹⁷⁻¹⁹⁾を本研究会活動の中でさらに発展させた。毎秒500コマで撮影できる高速度ビデオカメラを搭載する大幅改造を行い、解析精度が向上した²⁰⁾。生成した等軸晶の位置を追跡した比較をFig.8とFig.9に示す。毎秒30コマで撮影したもの¹⁷⁾(Fig.8)に比べ、毎秒500コマで撮影したものでは到達点の限界値や運動の周期などが精度よく解析できるようになった。また、固液共存体の厚みを詳細に測定したところ、回転数の比較的

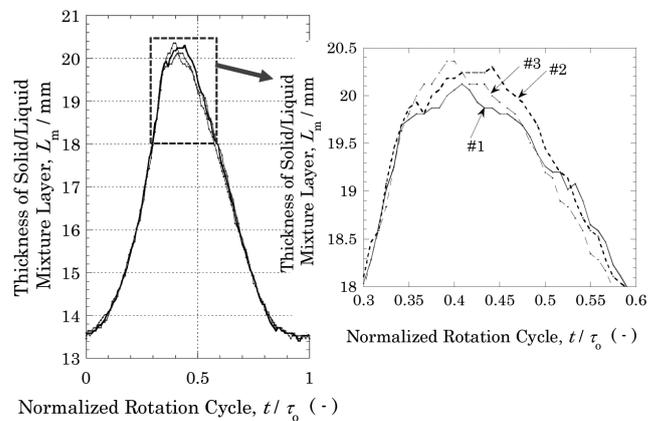


Fig.10 Change of solid/liquid mixture layer thickness in normalized rotation cycle for three rotations at a rotation rate of 250 rpm.

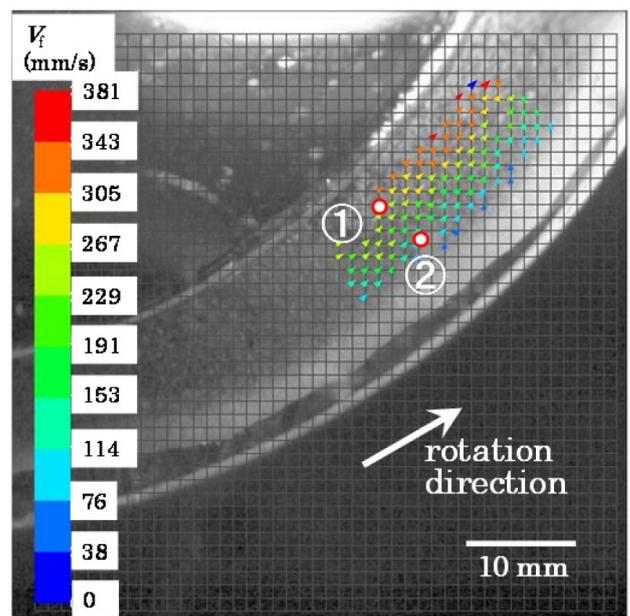


Fig.11 Result of vector analysis and the definition of the fixed points to characterize the velocity of solid-liquid mixture.

小さい、すなわち遠心力が比較的小さい場合には、Fig.10に示すように、回転の最上点近傍で回転ごとに大きく変動していることが明らかになった。この変動に誘起される流動のために組織の等軸晶化が進むものと考えられる。

また、Fig.11に例示するように、固液共存体全体の挙動を2次元的に評価した²¹⁾。その結果、以下の3点が明らかになった。

(1) 最高点から下降する場合には、回転よりも進む方向に移動し、最下点から上昇する場合には回転よりも遅れる方向に移動する。この動きは観測場所によらず同一であり、回転と完全に同期する。

(2) (1) の動きは凝固の進行とともに見かけの粘度が上昇するために徐々に小さくなる。

(3) (1) の動きは常に内部の自由表面側が外部の鋳型側よりも大きい。

(3) の内容から、等軸晶群の円周方向の移動速度に内外差があるために、せん断力が作用し、これがバンド状偏析(ラミネーション偏析)の生成原因になっていると推測される。移動速度の内外差が生じる理由は、凝固は外部から内部へ進行するため、固液共存体の見かけの粘度が内部の方が低く、流動しやすくなるためと考えられる。

9 おわりに

ここで紹介できなかった成果については、鉄と鋼の特集号¹⁾をご覧ください。本研究会では、マクロ偏析の生成過程に関して重要な知見を明らかにするとともに、今後につながる解析技術も発展させた。ただし、一部の解析を除いて、現象の解析と議論が二次元空間(断面)の範囲のみに限定されていたという反省も残った。マクロ偏析の生成過程をより正しく理解するためには、三次元(3D)空間の解析、さらには時間軸も加えた四次元(4D)の解析が必須である。このようなことを背景に、平成30年度から「凝固過程の偏析・欠陥の3D/4D解析 研究会(平成30年度—平成32年度、主査:九州大学 宮原広都)」がスタートしている。マクロ偏析、さ

らには各種鑄造欠陥を低減・撲滅すべく、今までよりもさらに高度な研究にチャレンジしており、産学が一体となって本分野の発展に努めている。

参考文献

- 1) 大野宗一: 鉄と鋼, 103 (2017), 667.
- 2) 佐藤文人, 江阪久雄, 篠塚計: 鉄と鋼, 99 (2013), 101.
- 3) 佐藤文人, 江阪久雄, 篠塚計: 鉄と鋼, 99 (2013), 108.
- 4) E.Aritaka, H.Esaka and K.Shinozuka: ISIJ Int., 56 (2016), 1413.
- 5) 有高暎一, 江阪久雄, 篠塚計: 鉄と鋼, 104 (2018), 293.
- 6) 有高暎一, 江阪久雄, 篠塚計: 鉄と鋼, 103 (2017), 688.
- 7) 畑山匠, 棗千修, 大笹憲一: 鉄と鋼, 103 (2017), 695.
- 8) 松下貢: フラクタルの物理(II), 裳華房, 東京, (2004), 61.
- 9) 棗千修: 鉄と鋼, 103 (2017), 723.
- 10) 棗千修: 鉄と鋼, 103 (2017), 738.
- 11) 荻林成章: 山陽特殊製鋼技報, 19 (2012), 2.
- 12) K.Miyazawa and K.Schwerdtfeger: Arch. Eisenhüttenwes., 52 (1981), 415.
- 13) 村尾武政, 梶谷敏之, 山村英明, 安斎浩一, 及川勝成, 澤田朋樹: 鉄と鋼, 99 (2013), 94.
- 14) 及川勝成, 平田直哉, 安斎浩一: 鉄と鋼, 103 (2017), 747.
- 15) 大野宗一, 木村大地, 松浦清隆: 鉄と鋼, 103 (2017), 711.
- 16) 大野宗一, 木村大地, 松浦清隆: 鉄と鋼, 103 (2017), 720.
- 17) 江阪久雄, 平本潤一, 宮原翔太, 徳差圭, 篠塚計: 鉄と鋼, 97 (2011), 369.
- 18) 江阪久雄, 徳差圭, 篠塚計: 鉄と鋼, 99 (2013), 149.
- 19) 江阪久雄, 片岡佳将, 篠塚計: 鉄と鋼, 101 (2015), 488.
- 20) 江阪久雄, 坪根誠一郎, 宮田寛之, 渡辺大起, 金子紘士, 河合康輔, 篠塚計: 鉄と鋼, 103 (2017), 763.
- 21) 江阪久雄, 山田貴裕, 篠塚計: 材料とプロセス, 30 (2017), 155, CD-ROM.

(2018年7月5日受付)