

〔論文〕

タングステンとチタンの複合化による耐熱材料の開発

益本 広久^{*1}・西尾 一政^{*2}・池田 英幸^{*3}・松田日出彦^{*4}

Development of Heat-resisting Material by Combination of Tungsten and Titanium

Hirohisa MASUMOTO, Kazumasa NISHIO, Hideyuki IKEDA
and Hidehiko MATSUDA

Abstract:

The effects of thermal stress (Case A) and post heat treatment (Case B) on the joint bondability of tungsten and titanium were investigated. Thermal stress was examined using finite element analysis. Even though the direct bonding of tungsten and titanium was difficult we were still able to obtain the joint strength using a diffusion bond. The Ti used in this study was layered with a 20 μ m-thick-Ti foil, which consisted of a Ti-Ta/Ti foil/W/Ti foil-Ta/Ti structure. For Case A, the joint of tungsten and titanium, a maximum equivalent stress of over 400MPa at the surface of the center was obtained. When the tantalum was inserted in the W/Ti joint, the equivalent stress decreased and became about 40% lower with a tantalum thickness of 5mm. Case B, the Ti-Ta/Ti foil/W/Ti foil-Ta/Ti joint, was bonded at a temperature of 1123K for a bonding time of 10ks which showed a tensile strength of 218MPa. A tension fracture occurred in the tungsten base metal and on the original bond interface. The joint bonded at 1123K for 10ks was tested for joint strength by post heat treatment at 973K for 180ks. The post heat treatment did not influence the joint strength.

Keyword: Finite Element Method, Diffusion Bonding, Tungsten, Titanium, Tantalum, Equivalent Stress, Joint Strength, Post Heat Treatment

1. 緒 言

近年、環境対策を考慮しないでの作りを行うことは困難であり、特に、温暖化対策が重要視されていることは周知のことである。しかしながら、新たな設備投資には多大な経費が必要なために、その進捗状況は芳しくない。このため、一部施設の改修により温暖化対策が可能であれば、既存設備の温存により、新たな設備投資を激減できる。

温暖化対策として最も重要な二酸化炭素の低減策として、発電施設等におけるエネルギー変換効率を高める方

法が考えられる。エネルギー関連分野における環境対策としては、各種熱交換器等の運用温度を高くすることでエネルギーの利用効率を高める方法が検討されている。従来、これらの材料としては、Fe基、Ni基およびCo基の耐熱材料が用いられている。しかしながら、Ni基やCo基の超耐熱合金の使用限界温度は1373Kであり、1373～1573KまではCr基合金や分散強化型合金が開発されているが、これらの材料の使用に際しては、構造材の冷却が必要なことから、エネルギーへの変換効率を損なっているのが現状である。このため、1573K以上の高温でも冷却を必要としない材料によるガスタービン熱効

^{*1} 環境共生工学科 ^{*2} 九州工業大学大学院生命体工学科教授 ^{*3} 鹿児島高専機械工学科教授 ^{*4} 久留米工業大学名誉教授

平成17年3月28日受理

率の向上を主たる目的に、新エネルギー・産業技術総合開発機構により“高融点金属系部材の高度加工技術開発”プロジェクトが実施された。このプロジェクトでは主としてVa属のニオブを対象として、1773Kにて100時間クリープ破断強さが150MPa以上という数値目標を掲げられ、製法¹⁾、合金²⁾、高温特性³⁾、ぜい性⁴⁾、耐酸化性改善⁵⁾およびその他⁶⁾の観点から検討が行われたものの、いまだ実用化がなされていないのが現状である。

VaおよびVIa属の高融点金属は既存の耐熱材料よりもはるかに優れた特性を有している⁷⁾が、中でもVIa属のタングstenは最も高い値を有する。しかしながら、高密度、低靱性および難加工の材料であるため、単一構造材料として利用することは困難である。しかし、異種材料との複合化が可能であれば、これらの欠点は改善されるが、異種金属との接合では、熱膨張係数の著しい違いにより接合材では、タングsten側に大きな熱応力が生じ、健全な継手材を得ることは困難である⁸⁾。

そこで、本研究は有限要素法による熱応力の解析および低減策を検討すると共に実接合材を作成し、その継手特性について詳細な検討を行った。

2. 実験方法

2.1 有限要素法による熱応力の評価

本研究では、汎用有限要素法ソフトFEVAを利用し、ソリッド要素を使用した熱応力解析を行った。有限要素法を適用した形状は、X軸50、Y軸50および厚さZ軸25mmの矩形であり、XおよびY軸方法に10、Z軸方法25にセル分割を行った。Fig.1にセル分割後の外観を示す。接合材は、高温および低温側をそれぞれタングstenおよびチタンとした。タングstenと異種金属との組み合わせでは、銅およびチタンとの接合で母材強度に匹敵する値を有する継手材が得られる^{9),10)}。また、銅とチタンでは、銅の方が弾性係数が小さく、接合材により生じる熱応力は小さいために、タングstenと接合しても熱応力による亀裂を生じない。しかし、本研究は耐熱材料を想定しているため、銅よりも高温特性の優れたチタンを相手材として選択した。タングstenとチタンとの接合では、チタンの β 変態点よりも低い温度で接合した継手材および後熱処理材は、チタンの母材強度に匹敵する高い接合部強さが得られるが、 β 変態点よりも

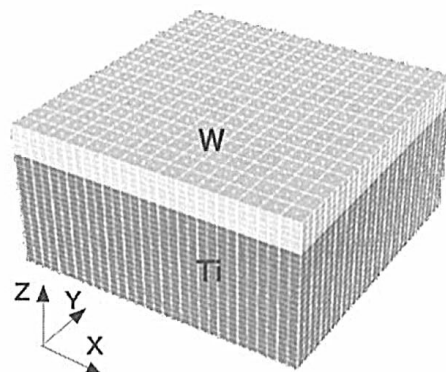


Fig.1 Snapshot picture of the model for analysis of the direct bond

Size: (X,Y,Z) = (50,50,25)/mm

Cell; (X,Y,Z) = (10,10,25)/mesh

高い温度で接合あるいは後熱処理を行った接合部には、カーケンドールボイドの形成およびタングstenの結晶粒界へのTiの拡散が広い範囲で観察された。また、熱応力により接合界面から約1.5mmのタングsten側表面で亀裂が観察された⁸⁾。このため、その継手材の強度は最適接合条件の約50%の低い値しか得られなかった⁹⁾。このため、タングstenとチタンの組み合わせでは拡散の抑制および熱膨張係数の違いによる熱応力の緩和策が必要である。熱膨張係数の異なる異材継手の熱応力緩和策として、中間材を用いる方法がある。チタンと異種金属との接合では、タンタルとの継手材は、1473Kに加熱してもボイドを生じない¹¹⁾。また、タンタルはタングstenとチタンの熱膨張係数のほぼ中間の値を有する¹²⁾ことから、熱応力を緩和する材料として期待される。このため、タンタルをタングstenとチタンとの間にバリアー材と

Table 1 Analysis condition for FEVA analysis

(a) Flex Cell 3D Generation Controls

1. Advanced Controls
 - VerTex Sniffer
 - Edge Sniffer
2. Cell Recognition Rules
 - Neglect Inactive Cell
 - Neglect Zero Intersection Cell
 - Reset Prior to Surface Sniffing
 - Process Displayed Cell Only
 - Verify Cells During Dragging
 - Optional Element Smoothing
3. Surface Smoothing
 - Max Iteration No. : 3
 - Fast Surface Projection
4. Interior Smoothing
 - Max Iteration No. : 3
5. Cell Point Calculation Method
 - Flex Cell Ray Firing

(b) System Controls

1. Multi-Physics Controls
 - Continuum Stress / Thermal Heat Transfer
 - Dimension Controls : 3D
 - Solution Controls
 - Static / Steady State Analysis
 - Geometry Reference Frame Formulation
 - Linear / Small Deformation
 - Small Strain
2. Solution Controls
 - Solver Controls : Initial Direct Solution
 - Subsequent Iteration Cycles: Sparse Direct Solution
3. Time Stepping and Result Output Controls
 - Analysis Start Time / Step : 0
 - Analysis Finish Time / Step : 1
 - Max Iteration limit per Step : 15
 - Convergence Error Norm in % : 2
 - Initial Time / Step increment : 1
 - At Time / Step : 0
 - Automatic Step size control
 - Maximum Step Size : 1
 - Minimum Step Size : 1e-005

Table 2 Physical properties for FEVA analysis

	Ta	Ti	W
Tensile Strength (MPa)	450	220	980
Modulus of Elasticity (GPa)	186	116	400
Poisson's Ratio	0.35	0.34	0.28
Heat of Fusion (J/g)	170	435.4	184.2
CTE, linear (773K)	6.7	10.1	4.4
Heat Capacity (J/g·K)	0.153	0.528	0.134
Thermal Conductivity (W/m·K)	54.4	17	163.3

して挿入した組合せを検討することとした。有限要素法で検討したタンタルの厚みは、0.5～5 mmの間で4段階変化させた。

熱応力の算出に際して、作成したセルの認識方法および要素の設定条件をTable 1に示す。また、各材料の物性値は、MetWebに掲載されている値¹³⁾を用いた。解析に用いた値をTable 2に示す。計算条件はタングステンの表面を773 Kとし、チタンの底面は273 K一定であり、チタンの底面は変形しない条件で解析を行った。

2.2 接合実験による継手材の作成

本実験で使用したタングステン、タンタルおよびチタンは既報^{8),10)}と同じ材料を用いた。タングステンおよびチタンは直径10 mmの丸棒を用いた。タングステンとタンタルとの直接接合は、温度1473 Kおよび時間を10 ks以上としないと接合が困難なことから、本実験ではタングステンとタンタルとの接合部に厚さ20 μ mのチタン箔を挿入し、低温での接合を行うこととした。これらそれぞれの組合せの接合では1073～1123 Kの温度範囲内で接合

を行うことで良好な継手材が得られる。

接合は高周波誘導加熱を利用し、所定の温度まで昇温した後に恒温保持を行った。Fig.2は接合装置の概略図を示す。接合に際しては、長さ5 mmのタングステンの両側に長さ40 mmのチタンを配して、その接合部にチタン箔およびタンタルを挿入した。被接合面は予めエメリー紙 #1500で研磨した後、アセトン中で超音波洗浄を行った。タングステンおよびチタンの被接合面の表面粗さ R_z は、約0.5 μ mであった。また、チタン箔およびタンタルの R_z は、約0.1 μ mであった。

接合条件は、接合雰囲気をあらかじめ8 m Paとした後、接合温度まで5 K/s一定で加熱した。接合体は、接合温度および接合圧力はそれぞれ1123 Kおよび20 MPa一定とし、接合時間は3および10 ksとした。また、接合部強さに及ぼす後熱処理の影響についても検討した。

接合部は接合面の垂直断面について研磨したままの状態で行走型電子顕微鏡による未密着部の有無を観察した。また、エネルギー分散型X線分析装置(日本電子製JED-2110, 以下EDXと記す)による接合界面近傍の元素の分析を行った。引張試験は引張試験片への加工中にタングステン内から破断したため、接合のままの形状で行った。接合部強さは、0.025 mm/sの変位速度で引張試験を行い、接合体の引張破断強さを求め、これを接合部強さとした。

接合実験終了後或いは引張試験片への加工中に接合部から破断した接合体の破面、および引張試験において接合部近傍で破断した接合体の引張破断面については、走査型電子顕微鏡による観察を行うと共にEDXによる面分析を行った。

3. 実験結果

3.1 有限要素法による解析結果

Fig.3はタングステンとチタンとの直接接合材の温度分布および相当応力分布の外観図を示す。恒温保持条件はタングステンの表面温度を773 Kおよびチタンの底部を273 Kとした。接合材の温度分布をFig.3(a)に示す。図に見られるようにタングステン側表面より底面側に向かって連続的に温度が変化し、熱分布に問題は認められない。Fig.3(a)の状態における相当応力の分布状態および最も大きな熱応力が生じる角端部の拡大図をFig.3(b)および(c)に示す。Fig.3(b)に示す俯瞰図に見られるように中央部表面で大きな熱応力が生じることが判明した。また、角端部近傍の拡大図に見られるようにタングステンとチタンとの境界部および矩形材端部に大きな熱

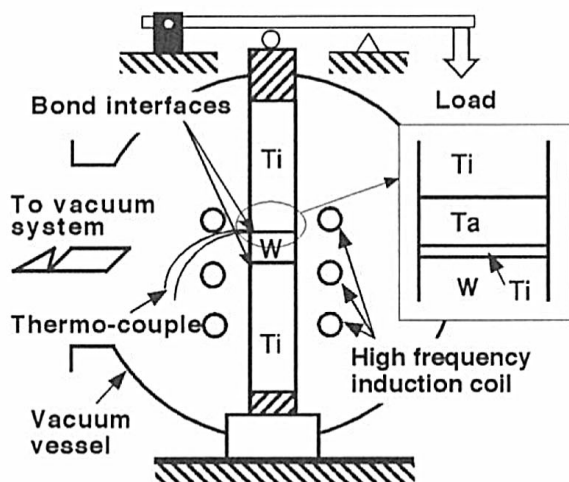


Fig.2 Schematic illustration for diffusion bonding apparatus

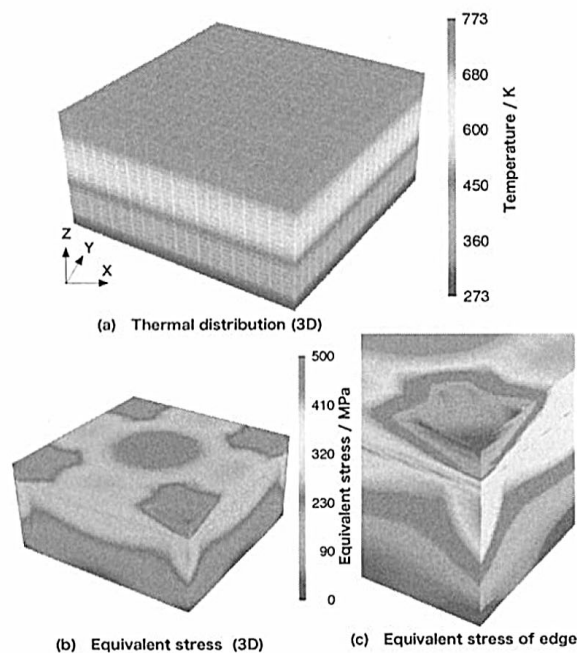


Fig.3 Snapshot picture of the thermal distribution and equivalent stress of direct bond. (a): Thermal distribution, (b): Equivalent stress, (c): Equivalent stress of edge

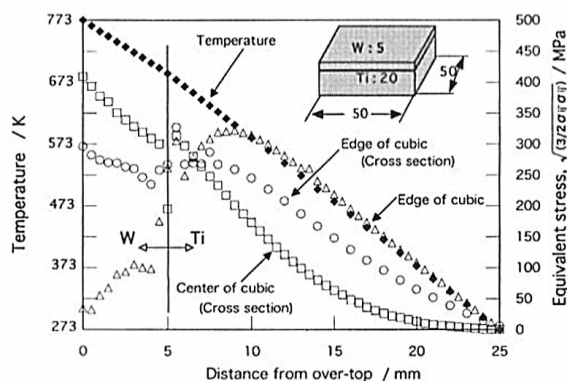


Fig.4 Concentration profiles of temperature and equivalent stress of the direct bond

応力が生じている。そこで、俯瞰図に見られるように相当応力の分布が特異な中央部、外周部の中央部および端部の相当応力と表面からの距離の関係を整理した。その結果を Fig.4 に示す。接合材内部の温度分布は、被接合材の物性値の違いにより温度勾配に違いが見られるものの表面からの距離の増加と共に直線的に低下する。これに対して、矩形材中央部の相当応力はタングステンの表面で最大値412MPaを示し、タングステン内では界面近傍で約300MPaまで緩やかに減少する。相当応力は接合界

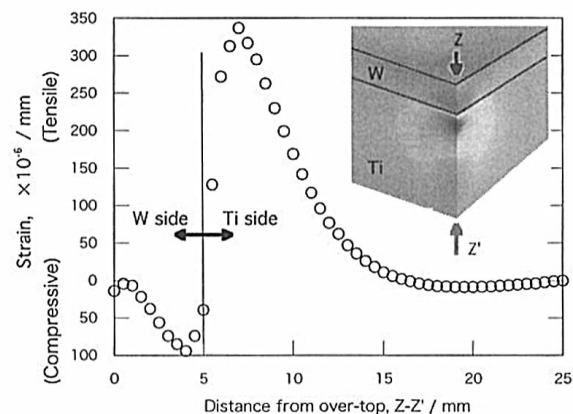


Fig.5 Concentration profile of strain at the edge of the direct bond

面において一端約200MPaへ低下するが、チタン側で再び約320MPaとなり、底面に向かってなだらかに減少する。それに対して、外周端部の相当応力は、タングステン表面部で約30MPaであり、タングステンとチタンとの境界部に向かって緩やかに増加し、接合界面からタングステン側約1mmおよび4.5mmのチタン側でピーク値、305および320MPaを示した。また、外周部の中央部でも接合界面から1mmのところで最大の熱応力が生じている。タングステンとチタンの熱膨張係数は大きく異なることから、表面温度が773Kの場合、タングステン側にはチタンの方が膨張量が大きいため、圧縮のひずみが生じるものと考えられる。Fig.5は外周端部のひずみ分布を示す。タングステンとチタンの矩形接合材のタングステン側が773Kにさらされた場合、接合界面より1mmタングステン側で最大の圧縮ひずみ98nmが生じ、チタン側では、接合界面より2mmのところで最大の引張ひずみ320nmが生じることが判明した。

以上のようにタングステンとチタンとの直接接合では大きな熱応力が生じるが、チタン側のひずみはチタンが塑性変形するため亀裂は生じないものと考えられる。しかし、タングステン側のひずみは、熱応力による割れを誘起する⁸⁾。そこで、タングステンとチタンの熱膨張係数のほぼ中間の値を有し、チタンとの接合も良好なタンタルを中間材として用いた継手の熱応力を解析した。

Fig.6は厚さ2mmのタンタルを挿入した継手の熱応力分布を示す。タンタルの挿入により、直接接合材に比較してチタンとの接合界面温度および熱応力は30%以上低下することが判明した。次に、相当応力およびひずみの分布に及ぼすタンタルの厚みの影響を整理した。その結

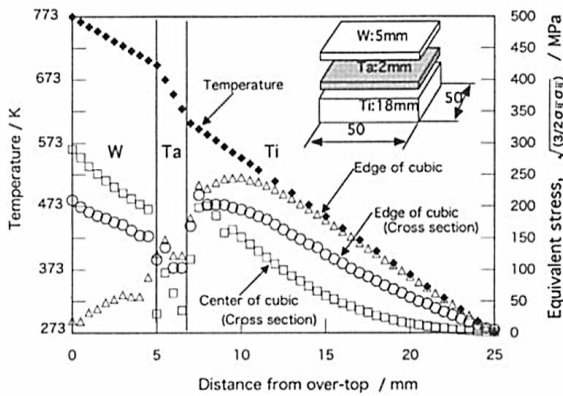


Fig.6 Concentration profiles of temperature and equivalent stress of the joint with Ta sheet (2mm)

果を Fig.7 に示す。相当応力およびひずみの最大値はタンタルの厚みの増加と共に減少した。5 mm 厚のタンタルを挿入した場合、タングステン側に生じる相当応力および圧縮のひずみは、直接接合材の約10%まで低減されることが判明した。

以上のことから、タングステンとチタンの接合にはタンタルを中間材として用いることで、熱応力の小さなタングステンとチタンの複合化耐熱材料を得ることが可能となることが明らかとなった。

そこで、拡散接合法を利用した接合材を作成し、接合のままおよび実用性の評価のために後熱処理を行った接合材を作成し、接合部の観察および接合部強さを評価した。

3.2 拡散接合法を利用した継手

タングステンとタンタルとの直接接合は、接合圧力を10MPaとした場合、接合温度が1373K以下では接合時間を20Ksと長くしても、接合が困難であり、健全な継手を得るには1473Kでは20ksの長時間接合が必要である⁹⁾。このため、本研究で想定している熱応力の緩和策としてタンタルを用いたタングステン/タンタル/チタンの組合せ材を考えた場合、接合過程においてチタンのクリープ変形が顕著に生じ、健全な継手材を得ることは困難である。

タングステンとチタンおよびタンタルとチタンとの接合では、接合温度、時間および圧力が1123K、1.8ksおよび10MPaの条件で接合材の母材中から破断する接合材が得られる^{8),10)}。そこで、タングステンとタンタルとの接合部にチタン箔を挿入した接合を検討した。タングステンとチタンとの接合では、ボイドの形成およびタングステンの結晶粒界へのTiの拡散が生じることから、チタ

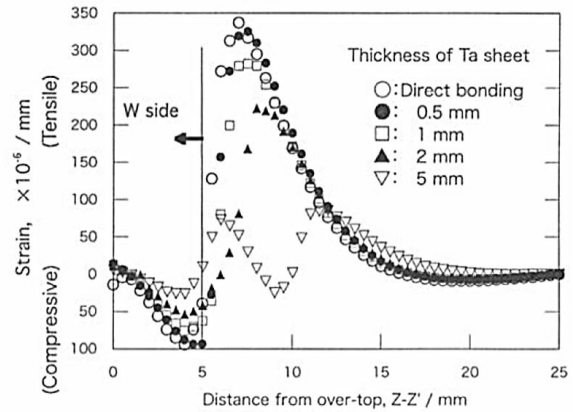


Fig.7 Concentration profiles of strain at the edge of the joints with insert material of Ta

ンの箔厚を20 μ mと薄くした継手材を作成し接合部の組織観察を行った。

Fig.8はチタン箔挿入部のSEM像を示す。接合は温度、時間および圧力をそれぞれ1123K、3ksおよび20MPaの条件で行った。図に見られるように、最適接合条件⁸⁾よりも接合部の密着化および拡散が多く生じる条件で接合を行ったために、SEM観察では接合性を阻害する未接合部およびボイドの形成は認められなかった。接合材は耐熱性材料を想定していることから、接合部の組織に及ぼす後熱処理の影響を評価した。接合後、加圧しない状態で1273および1473Kにて10ksの後熱処理を行った接合部のSEM観察を行った。その結果、タングステンとチタンとの接合部に、ボイドの形成は認められな

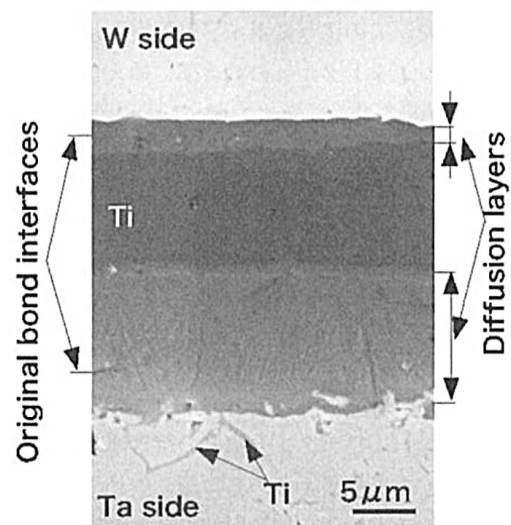


Fig.8 Reflection SEM image at bonded zone of tungsten and tantalum with Ti foil

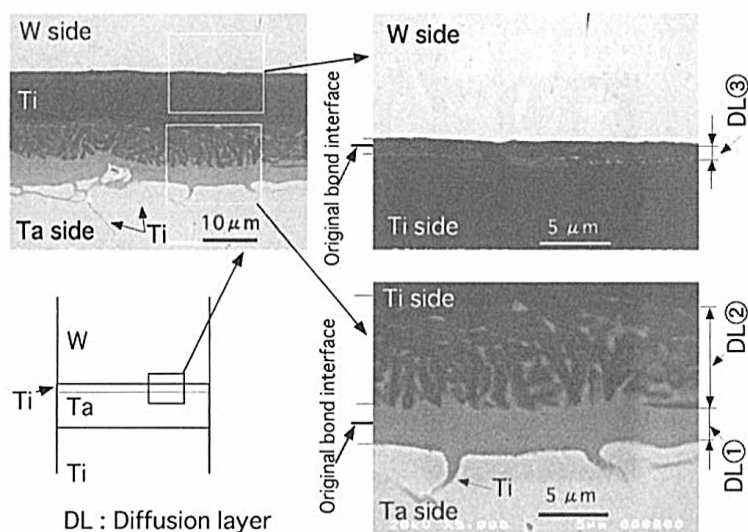


Fig.9 Reflection SEM images and illustration at bonded zone with post heat treatment
(Post heat treatment condition; T: 973K, t: 180ks)

かった。後熱処理温度が1273 Kの場合、SEM による観察ではタングステン粒界への Ti の拡散は認められなかった。しかし、後熱処理温度を1473 Kとした接合部では、粒界拡散が観察された。後熱処理時間の経過と共にタングステン側への粒界拡散の幅は広くなるとともにタングステンの結晶がチタン側で散見された。これに対して、タンタルとチタンとの接合部では、後熱処理温度が1273 Kではタンタルの結晶粒界への Ti の拡散が観察された。丸棒同士のタングステンとチタンとの接合では、カーネンドル効果によるボイドの形成が認められた⁸⁾が、本研究では高温で長時間の後熱処理を行ってもボイドは観察されなかった。このようにボイドが観察されないのは、タングステンとタンタルとの接合部に挿入したチタン箔が20 μm と薄いために、チタン側に接合過程で生じる空孔形成量も相対的に少なく、SEM で観察できる大きさのボイドへと成長しなかったことが原因と考えられる。

Fig.9 は接合後、973 K にて180ks の後熱処理を行った接合部の SEM 像を示す。タングステン側では、旧接合界面よりチタン側に約1.5 μm の幅で拡散層③の形成が認められるが、SEM 観察ではタングステンの結晶粒界への Ti の拡散は観察されなかった。これに対して、タンタルとチタン箔およびチタン丸棒との接合部では、旧接合界面が内在する拡散層①とチタン側に生じた拡散層②が観察された。チタン側の拡散層②内には針状の組織が認められた。また、タンタルの結晶粒界には旧接合界面から広い範囲で Ti の拡散が観察された。

Fig.10 は接合部強さに及ぼす後熱処理の影響を示す。接合のまま材では218MPa、また、後熱処理材も210MPa と高い値が得られ、接合部強さに及ぼす後熱処理の影響は認められない。接合のまま材と後熱処理材では接合部の組織に大きな違いが認められたが、接合部強さがほぼ等しい原因について検討を行った。

Fig.11 は破断部の縦断面の SEM 像を示す。接合のままおよび後熱処理を行った接合材双方ともタングステン内およびタングステンとチタンとの境界部から破断を生じている。Fig.8 および Fig.9 ではタンタルの結晶粒界への Ti の拡散域が観察されたが、破断部の観察では、破断形態に及ぼす影響は認められない。この原因としては、

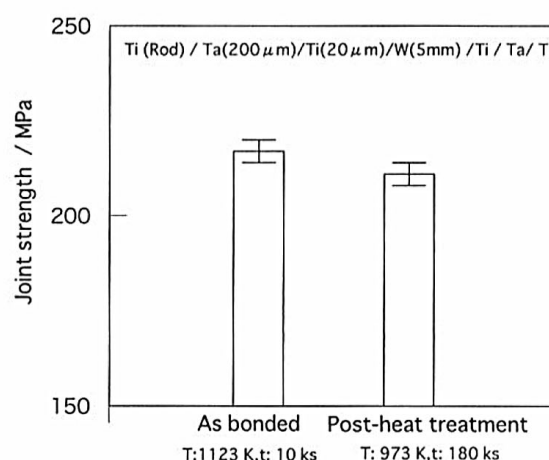


Fig.10 Joint strengths of the joints as bonded and post heat treatment

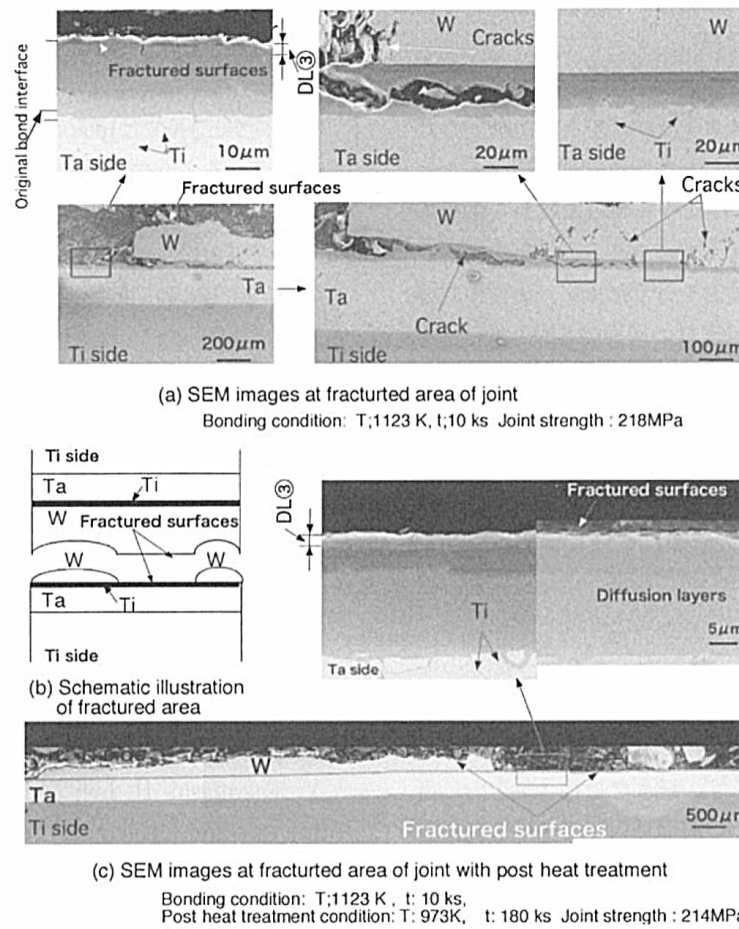


Fig.11 Reflection SEM images and illustration of bonded zone after tensile test of joints.

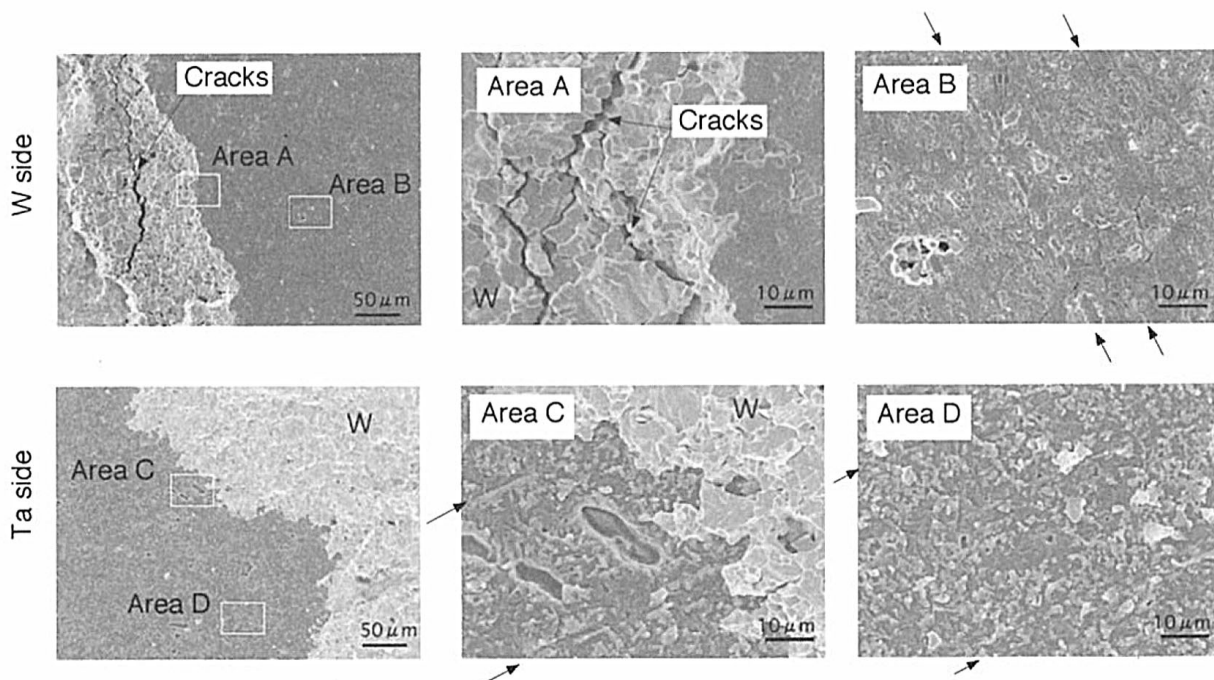


Fig.12 Reflection SEM images of fractured surface of the joint with post heat treatment.
(Post heat treatment condition; T: 973K, t: 180ks)

タンタルの展延性は大きいために、引張破断試験時ににおいて粒界拡散域が大きく変形し、タングステンとチタンとの直接接合材に比較して影響が小さくなったものと推察される。また、タングステンと中間材として挿入したチタンとの界面近傍で破断した領域を詳細に観察したところ、破断はFig.9に示した拡散層③の領域から生じていた。このようにタングステンとチタンとの拡散層内から破断した原因について検討を行うために、破面の観察を行った。Fig.12は後熱処理材の破面のSEM像を示す。タングステン内で破断した部分では粒界破断を生じている。これに対して、タングステンとチタンとの拡散層内から破断した領域は平滑で、破面上には研磨傷に相当する平行に並んだ凹凸(図枠の矢印)が観察される。このためFig.11に観察された破断部において拡散層内から破断しているように見られたが、破面の観察により、破断は旧接合界面より破断していることが明らかになった。このことから、SEM観察では判別できなかったものの旧接合界面に残存する未接合部によりすべての破断がタングステン内で生じなかった原因と考えられる。また、引張破断であるにも関わらず、破面には接合軸方向に亀裂が観察される。このように破面に対して垂直方向に亀裂が生じるのは、高温接合材の接合部に観察されたタングステンの粒界拡散により粒界ぜい化を生じたためと推察される。

4. 結 論

新たな耐熱材料の開発を目的に有限要素法による熱応力の解析および拡散接合法によりタングステンとチタンとの接合性について検討した。その結果、下記のことが明らかになった。

- 1) 厚さ5mmのタングステンと20mmのチタン材との組合わせでは、タングステン側の表面温度が773Kの場合、接合界面から1mmのタングステン側で最大の圧縮ひずみを生じ、チタン側2mmのところで最大の引張ひずみが生じる。
- 2) 有限要素法による熱応力の解析を行った結果、厚さ5mmのタンタルを中間材として挿入すると、タングステン側に生じるひずみは直接接合材の10%まで低減された。
- 3) タングステンとタンタルとの直接接合が困難なことから、中間材として厚さ20 μ mのチタン箔を用いてW/Ti-Ta/Tiの接合を行った。その結果、接合温度1123K、接合時間10ksおよび接合圧力を20MPaとし

た接合材は、218MPaの引張強さが得られた。

- 4) 接合材を1273K以上の温度で後熱処理すると、タングステンの結晶粒界にTiの拡散が生じたが、後熱処理温度が973Kでは180ksの長時間加熱してもSEMで観察されるような粒界拡散は見られなかった。後熱処理材の引張強さは平均210MPaが得られた。
- 5) 接合材の破断は、タングステン内およびタングステンとチタンとの拡散層内にある旧接合界面から生じた。

参考文献

- 1) 例えば、笠間、田中、棚橋、譚、馬、藤倉；ニオブ基複合材料およびその製造方法、特願2000-036350号
- 2) 例えば、T. Murakami, M. Komatsu, A. Kitahara, M. Kawahara, Y. Takahashi and Y. Ono: Mechanical properties of spark plasma sintered Nb-Al compacts strengthened by dispersion of Nb₂N phase and addition of Mo and W, Intermetallics 7 (1999), pp. 731-739.
- 3) 例えば、T. Murakami, A. Kitahara, M. Kawahara, Y. Takahashi, H. Inui and M. Yamaguchi: Microstructure and Mechanical Properties of Nb-Al-N and Nb-Si-B Powder Compacts Produced by Spark Plasma Sintering, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VIII (Proceeding of MRS 1998 Fall Meeting, Vol. 552) (1999), pp.KK8.26.1-KK8.26.6.
- 4) 例えば、福山、孫、横川；ニオブの水素環境脆化に及ぼす温度の影響、日本金属学会誌, 65(2001), pp. 783-786.
- 5) 例えば、上田幹人、大塚俊明 他；耐高温酸化性に優れた皮膜を有する耐熱性金属部材およびその製造方法、特願2000-001703号
- 6) 例えば、Hisao. Tanaka, Won-Yong. Kim, Akio Kasama, Ryohei Tanaka and Yoshinao Mishima Room Temperature Strength and Fracture Toughness of Two-phase Nbss/Nb₅Si₃ Alloyed with Mo Submitted to Journal of Japan Institute of Metals, April 2002.
- 7) 例えば、田中良平著書：極限に挑む金属材料, (株)工業調査会, (1980), 109
- 8) 西尾一政, 益本広久, 松田日出彦；タングステンとチタンとの拡散接合, 溶接学会論文集, vo.13-2(2001), 85-91.
- 9) 益本広久, 西尾一政, 松田日出彦, 池田英幸；高融

点金属の接合，溶接冶金研究委員会資料，WM-1760-2000

- 10) 益本広久，西尾一政，松田日出彦，池田英幸；Mo,Ta およびWとステンレス鋼の接合，界面接合委員会資料，IJ-10-03

- 11) 益本広久，西尾一政，浅田明弘，加藤光昭，迎 静

雄，蓮山寛機；タンタルとステンレス鋼の拡散接合，溶接学会論文集，vo.14-2 (2002)，359-367.

- 12) 日本金属学会編；金属データブック，丸善，(1973)，12

- 13) <http://www.matweb.com/>