

© 1991 ISIJ

論文

フーリエ変換赤外分光法によるティンフリースティールのクロム水和酸化物層の状態分析

山下 孝子*・山本 公*・角山 浩三*²

Chemical State Analysis of Hydrated Chromium Oxide Film on Tin Free Steel Using Fourier Transform Infra-red Spectrometry

Takako YAMASHITA, Akira YAMAMOTO and Kōzō TSUNOYAMA

Synopsis:

The chemical state of the water in the hydrated chromium oxide film on Tin Free Steel (TFS) was studied under atmospheric pressure using Fourier Transform Infra-red Spectrometer (FTIR).

Following results were obtained;

(1) Emission spectra can be measured at as low as 50°C where a dehydration commences. The characteristic bands in emission spectra agree well with those in reflection-absorption spectra.

(2) A broad and weak absorption is observed at 950 cm⁻¹.

It is attributed to the water in the film, because it disappears when TFS is heated at 200°C. On the contrary, the absorption caused by bending vibration in HOH at 1590 cm⁻¹ remains even after heating at 300°C. It is therefore presumed that there are two chemical states of the water in the film, and the absorption at 950 cm⁻¹ corresponds to the water which is free from the chemical structure of the film.

(3) A clear correlation is found between the lacquer adhesivity of TFS and the ratio of the absorption intensities at 1590 cm⁻¹ and 950 cm⁻¹. This relation can be utilized for evaluation of the lacquer adhesivity.

Key words: surface analysis; Fourier Transform Infra-red Spectroscopy; chemical state analysis; tin free steel; lacquer adhesivity; hydrated chromium oxide film.

1. 緒 言

鋼板の上に 50~100 mg/m² の金属クロムと、クロム量として 10~25 mg/m² のクロム水和酸化物層を有するティンフリースティール（以下、TFS と略記する）は、ぶりに代わる製缶材料として広く用いられている。

レトルト殺菌の必要なコーヒー飲料缶などに TFS を用いる場合、使用する TFS によっては接着部で缶胴が破裂することがあり、TFS の塗料二次密着性を改善することが大きな課題であった。これに対して、クロムめっき後、同浴中で陽極処理（逆電解）し、続いて硫酸、ふっ素化合物を添加しない CrO₃ 浴中で陰極処理（ケミカル処理）を行って、塗料二次密着性を著しく改善する方法¹⁾ など、数多くの研究、特許が報告されている^{2)~5)}。

TFS の塗料二次密着性は、クロム水和酸化物層の形

態によって大きく変わることがわかっている。クロム酸化物の形態については、これまでオージェ電子分光法 (AES) を用いたオキソ結合 (Cr-O 結合) の評価⁶⁾⁷⁾、あるいは X 線光電子分光法 (ESCA) を用いたオール結合 (Cr-OH 結合) の評価⁸⁾⁹⁾ および皮膜構造の推定^{10)~12)} などが報告されている。しかし、これら表面分析装置では、測定が超高真空中で行われるため、クロム水和酸化物層中に残存する水分の装置内での脱離が考えられ、皮膜中の水分の評価は困難であると考えられる。

そこで本研究では、フーリエ変換赤外分光法（以下 FTIR と略す）を用いて、大気圧下で TFS 表面のクロム水和酸化物を測定し、皮膜中の水分の評価を中心にクロムの形態について検討した。また、得られた結果をもとに塗料二次密着性の評価を試みたので、以下報告する。

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表。平成 3 年 3 月 27 日受付 (Received Mar. 27, 1991)

* 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*2 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター 工博 (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp.)

2. 実 験

2.1 供試材

実験に用いた TFS は、実験室の静止浴にて作製した。作製方法は、脱脂、酸洗した冷延鋼板を CrO_3 150 g/l, Na_2SiF_6 5 g/l, H_2SO_4 0.8 g/l の電解液中においてまず鋼板を陰極として電流密度 50 A/dm^2 のクロムめっき処理を行った後、引き続き同浴中で鋼板を陽極として電流密度 $1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$, 電気量 $0.4 \sim 20$ クーロン/ dm^2 の逆電解処理を行った。常温で水洗後、さらに、硫酸、ふっ素化合物などの助剤を添加したもの、または助剤を添加しない CrO_3 50 g/l, 40°C の浴中において、鋼板を陰極として電流密度 15 A/dm^2 で陰極処理（ケミカル処理）を施すことによりクロム水和酸化物量を調整し、水洗して試料とした。

2.2 測定装置

測定には日本電子製, FTIR ; JIR-100を用いた。

2.3 測定方法

2.3.1 高感度反射法¹³⁾¹⁴⁾

金属上の薄膜に光を入射させると、媒質-薄膜界面での反射光と、薄膜-金属界面での反射光は干渉し、金属表面には定常波が形成される。ここで、入射光が入射面に平行な偏光であれば、反射光の位相シフトは入射角によって連続的に変化し、入射角が大きいときはほぼ π の位相シフトをする¹⁵⁾。金属表面における定常波の振幅もそれに応じて大きくなり、大きい入射角では入射光の振幅よりも大きくなる。この定常波の振幅が大きいほど薄膜に対するスペクトル感度は上昇し、薄膜自体の吸収スペクトルとほぼ同じスペクトルが得られる。高感度反射法は、上記の原理に基づき、入射面に平行な偏光を大きな入射角で入射し、薄膜の赤外吸収スペクトルを測定する方法である。

用いた高感度反射測定用装置および光学系概略図を Fig. 1 に示す。高感度反射測定用装置は、装置本体のリアー試料室に設置され、試料室は常時 N_2 ガスでパージされている。測定はシングルビーム法であり、はじめに測定試料を所定の積算測定をした後、参照試料が自動的に測定位置に移動し、積算測定される。

2.3.2 発光法¹⁶⁾¹⁷⁾

物質を加熱したときに放出される赤外光は、物質の結合状態に関する情報を含んでいる。金属表面上の薄膜からの赤外発光強度に対しては、GREENLER¹⁸⁾ によるモデルが提唱されている。これによれば、金属表面に垂直に振動する双極子からの発光（平行偏光光）は、発光分子から直接測定される光と金属表面で一回反射される光の

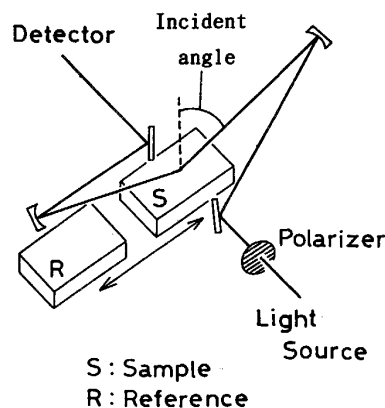


Fig. 1. Optical schematic of reflection-absorption method.

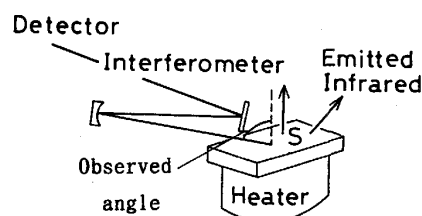


Fig. 2. Schematic diagram of emission method.

干渉により強度は増加し、スペクトル感度が高くなる。この干渉は、測定角 70° から 80° で最大となる。一方、金属表面に平行に振動する双極子からの発光（垂直偏光光）は、両者の干渉によって弱められ測定角によらずスペクトル感度は低下する。従って、試料から放出される光のうち平行偏光している光を大きな角度で測定することにより、高感度で薄膜の発光スペクトルが得られる。

今回用いた試料加熱装置と発光測定装置の光学系の概略図を Fig. 2 に示す。装置本体のフロント試料室に試料加熱装置を設置し、試料室を N_2 ガスで常時パージしながら測定した。黒体は、ステンレス板に黒体塗料（住友 3 M 社製、ベルベットコーティング）を噴霧したものを用いた。

3. 結果および考察

3.1 測定条件の検討

3.1.1 高感度反射法

Fig. 3 に入射光を平行偏光、垂直偏光、および偏光しないときの TFS の高感度反射スペクトルを比較して示す。垂直偏光では、金属表面に生ずる定常波の振幅はほぼゼロになるため、振動スペクトルは得られない。従って、得られた垂直偏光によるスペクトルは、TFS の高感度反射測定におけるベースラインと考えられる。これより、垂直偏光では全くスペクトルが得られず、しかも

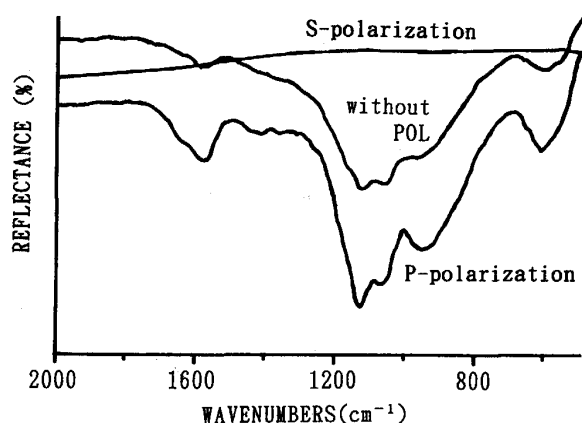


Fig. 3. Effect of parallel polarization in reflection-absorption method.

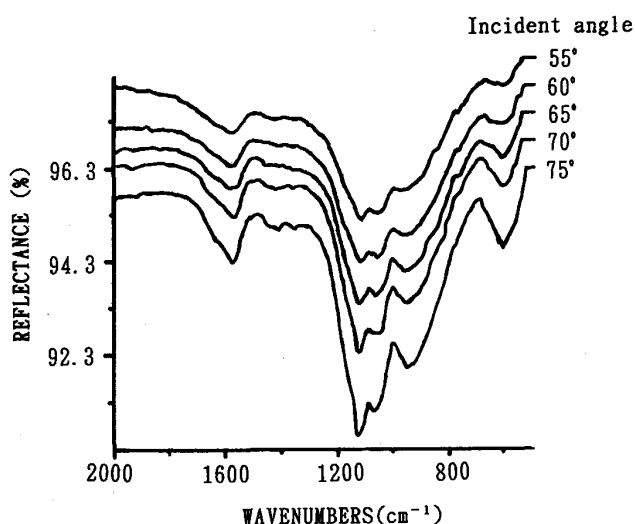


Fig. 4. Variation of reflection-absorption spectra with incident angle.

平坦であり、平行偏光を入射した場合に最も吸収強度が大きく、明瞭なスペクトルが得られることを確認した。

Fig. 4 は、平行偏光を入射したときの、入射角度による高感度反射スペクトルの変化を示す。入射角度が大きくなるほど感度のよいスペクトルが得られている。最も感度が高くなる入射角（最適入射角）は、金属の種類や波長によって異なるが、反射率が高い金属では 85° から 89° の範囲にあると算出されている¹⁵⁾。今回の測定においても、さらに入射角度を大きくすれば感度は向上すると思われる。

しかし、高感度反射法は測定面の平坦度、粗度、あるいは測定試料と参照試料の平行度に非常に敏感であり、特に、入射角度を大きくした場合の測定においてはこれらの要因がスペクトルの形状に大きな影響を与える。

今、入射角 75° において、2 枚の平面鏡および一枚の

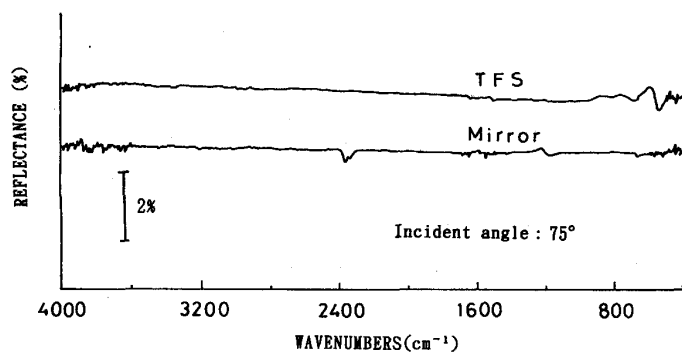


Fig. 5. 100% lines of mirror and TFS.

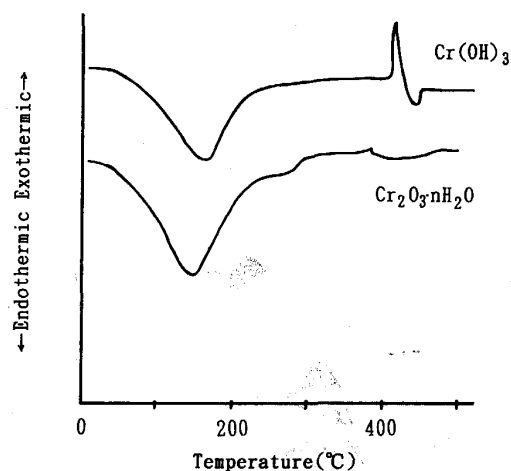


Fig. 6. DTA curves of $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

TFS 試料を二分した試料を用いて、それぞれ同一試料を測定試料、参照試料としたときのスペクトル（100%ライン）を Fig. 5 に示す。平坦度が高く粗度のない平面鏡では、100%ラインは平坦であるが、TFS では 800 cm^{-1} 以下の波数域で $0.5 \sim 1.0\%$ 程度の変動が認められた。この変動は、試料を変えたり、試料を入射方向に対して 90° 回転させて測定すると形状が変化することから、試料の平坦度や粗度によるものと考えられる。そこで、この影響をできるだけ避けるために、高感度反射法の測定時の入射角は 70° とした。

3.1.2 発光法

発光法では、測定温度すなわち試料加熱温度を高くするほど発光強度が高くなり、感度のよいスペクトルが得られる。一方、発光法で熱的に不安定な試料を測定する場合には、測定温度は試料が変質を起こす温度以下でなくてはならない。

TFS ではクロム水和酸化物からの水分の脱離が最も低温で始まると考えられる。Fig. 6 に水酸化クロム ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) および水和酸化クロム ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 試薬の示差熱分析結果を示す。これより、クロム水和酸化物

の脱水反応が始まるのは約 50°C であることがわかり、今回の測定温度は 50°C とした。

ところで、FTIR 分光器は、干渉計が 36.4°C で恒温に保たれており、50°C という測定温度と分光器温度の差は小さい。従って、スペクトル測定にあたっては、測定系の熱的な変動の影響を強く受ける可能性がある。そこで、この影響を除去するために、発光スペクトル強度を(1)式にしたがって求めた。

$$Es(\nu) = [Is(\nu) - Isbg(\nu)] / [Ib(\nu) - Ibbg(\nu)] - [Ir(\nu) - Irbg(\nu)] / [Ib(\nu) - Ibbg(\nu)] \cdots (1)$$

ここで、

$Es(\nu)$: 波数 ν での試料表面からのスペクトル強度
 $Is(\nu)$, $Ir(\nu)$: 波数 ν での測定試料, 参照試料からの発光強度

$Ib(\nu)$: 波数 ν での黒体の発光強度

$Isbg(\nu)$, $Irbg(\nu)$, $Ibbg(\nu)$: 波数 ν での測定試料, 参照試料, 黒体測定時の測定系の発光強度

$Isbg(\nu)$, $Irbg(\nu)$, $Ibbg(\nu)$ は、リアー試料室と分光器の間のシャッターを閉じて各測定ごと毎回測定した。

次に、Fig. 7 に測定角を変えたときの発光スペクトル強度の変化を示す。これより、測定角度を大きくするほどスペクトル強度が増加することがわかる。今回の測定では試料加熱ステージの光学的制限により、測定角を 60° とした。

また、Fig. 7 に示す結果は偏光子を用いないときに得られたものであるが、一般には偏光子を測定光路中に入れば感度は向上する。しかし、今回は測定温度が 50°C と低いため、偏光子による減光の影響が平行偏光測定による利得を相殺してしまい、偏光子を用いたときもスペクトル感度の向上は認められなかった。

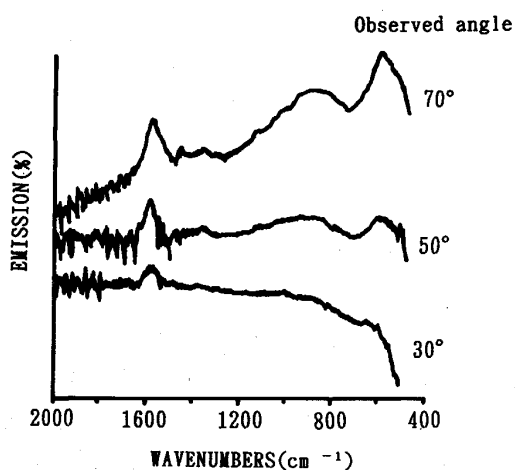


Fig. 7. Variation of emission spectra with observed angle.

Table 1. Experimental conditions of reflection-absorption method and emission method by FTIR.

	Reflection-Absorption	Emission
Incident angle	70°	—
Observed angle	—	60°
Polarizer	Parallel	—
Accumulation number	500	1 000
Sample temperature	R. T.	50°C
Resolution	2 cm⁻¹	2 cm⁻¹
Detector	W-MCT	W-MCT

以降、実験で用いた高感度反射法および発光法の測定条件を、まとめて Table 1 に示す。

3.2 赤外スペクトルの吸収の帰属

Fig. 8 に TFS から得られた高感度反射スペクトルと発光スペクトルを比較して示す。高感度反射法は、試料は鋼板を切り出したままで測定も容易であり、測定も 20 min 程度と短いという利点がある。しかし、前述のように試料の平坦度や粗度などの影響により、低波数側にベースラインのうねりが生じることから、800 cm⁻¹ 以下の波数域のピークを評価することは困難であると考えられる。

一方、発光法のスペクトルは試料形状の影響を受けにくい、非常に微弱な光を測定するため測定に時間を要する。しかも、TFS は表面 ~10 nm の酸化膜層の分析であるため、発光スペクトルの測定は困難であると考えられたが、(1)式によりバックグラウンドを除去することにより得られた Fig. 8 の発光スペクトルは、高感度反射スペクトルの各吸収波数とよく一致している。従っ

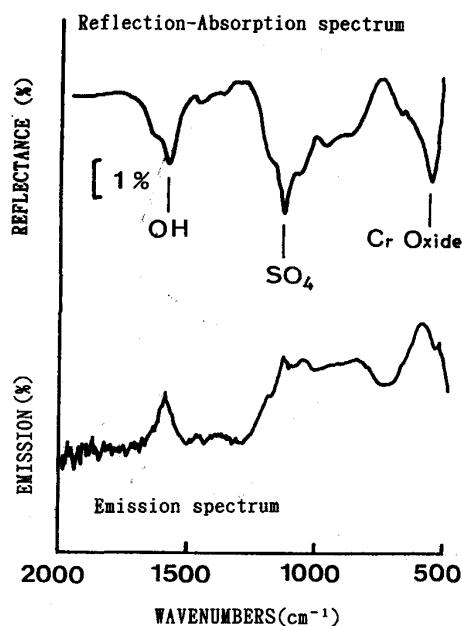


Fig. 8. Comparison between reflection-absorption spectrum and emission spectrum.

て、発光法の測定においては、 50°C という非常に低い測定温度で感度のよいスペクトルが得られることがわかった。なお、発光スペクトルの高波数域でノイズが大きいのは、 50°C の測定温度では、 1500 cm^{-1} 以上の波数域で極端に発光強度が低くなるためである。従って、 1500 cm^{-1} 以下の波数領域の評価に有効である。

Fig. 8 において、 600 cm^{-1} 付近の吸収は Cr の酸化物あるいは水酸化物によるものであり、 1100 cm^{-1} の吸収は皮膜中の OH 基と置換して Cr と結合していると考えられる SO_4 によるものである¹⁹⁾。また、 1360 cm^{-1} の弱い吸収は OH 基の変角振動、 1450 cm^{-1} の弱い吸収は OH 基の面内変角振動、 1590 cm^{-1} の強い吸

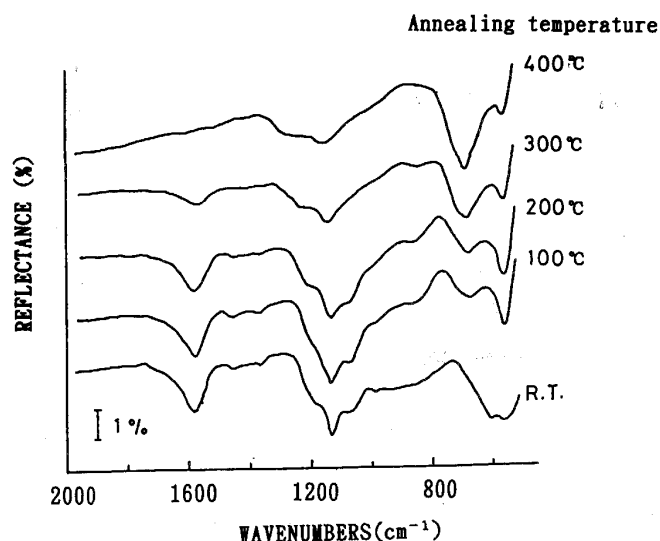


Fig. 9. Variation of reflection-absorption spectra with annealing temperature.

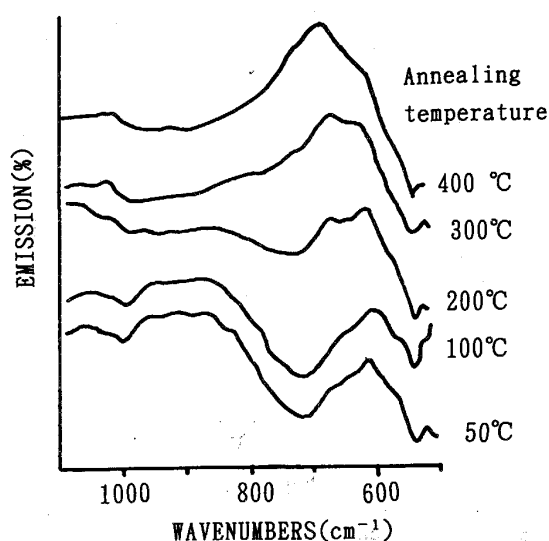


Fig. 10. Variation of emission spectra with annealing temperature.

収は HOH の変角振動に帰属すると考えられる。この他に 950 cm^{-1} にブロードな弱い吸収が認められる。

これらの吸収のうち 600 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} の各吸収について、試料を加熱したときの吸収波数、強度の変化よりそれぞれの帰属を検討した。試料加熱は N_2 雰囲気中で 100°C から 400°C の範囲で行った。

試料加熱温度を変えたときの高感度反射スペクトルの変化を Fig. 9 に、発光スペクトルの変化を Fig. 10 に示す。Fig. 10 で、加熱温度 50°C というのは、試料を測定前に加熱することなく測定したものである。これらより、両測定方法によるスペクトルとも、加熱温度が高くなると 600 cm^{-1} 付近の吸収は高波数側にシフトし、 950 cm^{-1} を中心とするブロードな吸収、または 1590 cm^{-1} の吸収は消失することがわかった。

まず、 600 cm^{-1} 付近の吸収については、さらに高温で加熱すると Cr_2O_3 の吸収波数と一致した。また、クロム水和酸化物試薬を加熱したものの拡散反射スペクトルでも同様のシフトが認められた。これらのことから、 600 cm^{-1} 付近の吸収のシフトは、皮膜中のクロム水和酸化物がオール結合からオキシ結合に、加熱温度の上昇にしたがって徐々に変化していることを表しているものと考えられる。近藤ら¹⁹⁾ は、水和酸化クロム粉末試料を He ガス中で加熱した場合の、KBr 錠剤法で測定した赤外吸収スペクトルの変化を、同様に、水和酸化クロムから Cr_2O_3 への変化と述べているが、今回の測定では、これらの状態変化が TFS 表面の高感度反射あるいは発光スペクトルにより、直接観測された。

さらに、 600 cm^{-1} 付近の吸収の波数より、TFS のクロム水和酸化膜中ではオール結合が大部分で、オキシ結合は非常に少ないことがわかった。このことは乾らが ESCA を用いて Ols の結合エネルギーのシフトから得た結論¹⁰⁾ と一致する。

次に、 950 cm^{-1} を中心とするブロードな吸収は、Fig. 10 より 200°C 加熱ではほぼ消失し、 300°C 加熱では全く認められない。Fig. 6 の示差熱分析結果において、 300°C までの吸熱ピークは水分の放出に対応するものであることから、この 950 cm^{-1} のブロードな吸収は皮膜中の水分に起因するものと考えられる。

一方、高感度反射スペクトルにおける 1590 cm^{-1} の吸収の加熱温度による変化を、Fig. 11 に拡大して示す。 1590 cm^{-1} の吸収強度は、加熱温度が 200°C から 300°C にかけて大きく減少するが、 300°C の加熱においてもまだ吸収が明瞭に認められ、 400°C で完全に消失している。この吸収の変化は、 950 cm^{-1} の吸収のものと異なっており、その理由としては、皮膜中に存在する

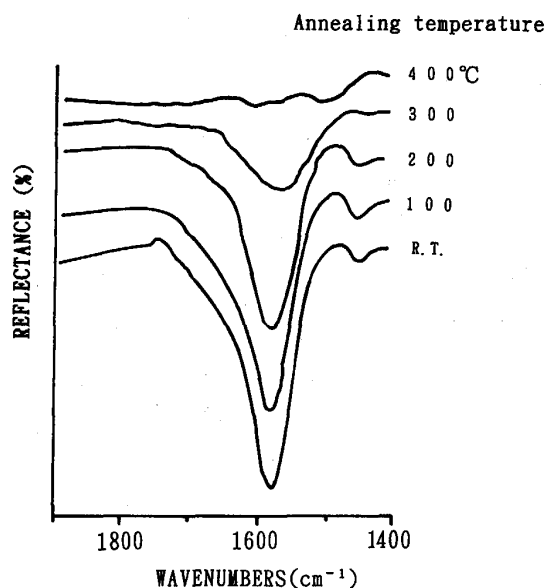


Fig. 11. Variation of 1590 cm^{-1} band spectra with annealing temperature.

結合水あるいは配位水などの水分として、 200°C 加熱で結合が切れるものと切れないものの、異なった2種類の結合形態が存在すると考えられる。

具体的には 1590 cm^{-1} の吸収は、内田らによって皮膜中の結合水によるものと帰属されている²⁰⁾。さらに、 950 cm^{-1} の吸収については、内田らの測定結果²¹⁾においても観測されているが、これは藤田ら²²⁾によって報告されているように、以下のように考えられる。

TFS のクロム水和酸化物の構造としては、 $\text{CrO}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$ がオール橋でつながれた型が一般的に考えられているが¹⁰⁾、この組成式で表される結合水以外に、ケミカル処理中に皮膜構造のネットワーク内に取り込まれた配位水、または結合水と水素結合した配位水などの結合の弱い水分があり、それがより低温で脱離し、 950 cm^{-1} の吸収に対応するものと考えられる。

4. TFS の塗料二次密着性の評価

塗料二次密着性のよいレトルト用 TFS 製造方法として、逆電解法がある。逆電解法では、硫酸、ふっ素化合物を含むめっき浴でクロムめっき後、同浴中で鋼板を陽極として逆電解し、その後硫酸無添加浴でケミカル処理を行う。いま、実験室で作られた TFS の逆電解処理を行ったもので行わないものについて、高感度反射スペクトルを測定した。結果を Fig. 12 に示す。二つのスペクトルを比較すると、 1590 cm^{-1} の吸収強度は両者ではほぼ同じであるが、 950 cm^{-1} の吸収強度は大きく異なっており、逆電解を施した試料のスペクトルはこの吸収が小さくなっていることがわかった。

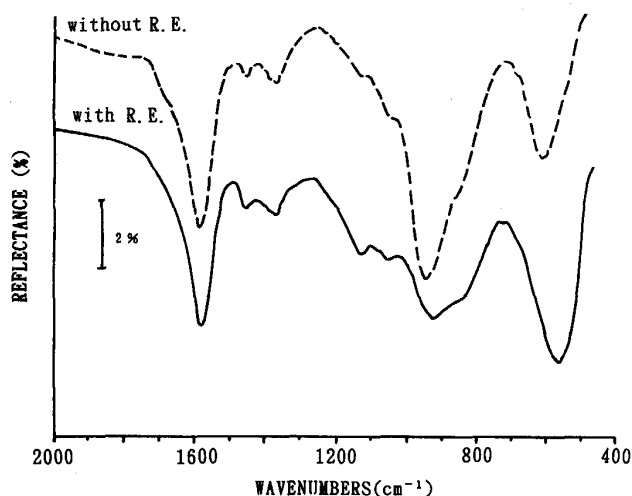


Fig. 12. Comparison of reflection-absorption spectrum of TFS with and without Reverse Electrolysis (R. E.).

このことより、皮膜中の存在する水分の形態が塗料二次密着性に影響を与えると推測できる。そこで、複数の TFS を用いて高感度反射スペクトルを測定し、 1590 cm^{-1} と 950 cm^{-1} の吸収強度の比と塗料二次密着性の関係を調べた。塗料二次密着性の評価方法を以下に示す。

エポキシ・フェノール系塗料を 50 mg/dm^2 塗布し、 210°C 、10 min 焼付けした供試材を $5\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ に切断する。これを2枚とり長手方向に 5 mm 重ね、その間にナイロン・フィルム (厚み $90\text{ }\mu\text{m}$) をはさみ 190°C 、30 s ホットプレスした。このようなテストピースを各供試材につき10組用意し、これをU字型に曲げ、幅 110 mm の試験治具にセットし、 130°C のレトルト釜に入れて剥離するまでの所用時間 (レトルト耐久時間) と剥離本数で塗料二次密着性を評価した。

1590 cm^{-1} と 950 cm^{-1} の吸収強度の比と塗料二次密着性の関係を、Fig. 13 に示す。これより、 1590 cm^{-1} と 950 cm^{-1} の吸収強度比の値が大きいほど、レトルト

TFS	$I(1590\text{ cm}^{-1})/I(950\text{ cm}^{-1})$ ratio	Resistant time of retort treatment (min) n=10			
		0	60	120	180
1	2.56	10			
2	2.10	10			
3	1.33	7			
4	1.20	7			
5	1.06	10			
6	0.76	10			

*: The value in the figure means the number of peeling sample

Fig. 13. Comparison between $I(1590\text{ cm}^{-1})/I(950\text{ cm}^{-1})$ intensity ratio and lacquer adhesivity.

耐久時間が長いことがわかる。すなわち、皮膜中の水分量に対して結合水の割合が多いほど、塗料二次密着性がよいことがわかった。これは、皮膜のクロム水和酸化物のネットワークに取り込まれた水分が多くなると、皮膜を構成する単位分子間の結合が弱くなり、塗料二次密着性が悪くなるものと考えられる。

5. 結 言

FTIR を用いて大気圧下で TFS 表面クロム水和酸化物の形態について、皮膜中の水分の評価を中心に検討し、以下の結果を得た。

(1) 50°C の測定温度で TFS の発光スペクトルを測定することができ、得られたスペクトルは高感度反射スペクトルとよく一致した。

(2) 600 cm⁻¹ 付近のクロム酸化物、水酸化物による吸収は、試料を加熱すると高波数側にシフトし、加熱によるクロム水和酸化物のオール結合からオキソ結合への変化に対応する。

(3) 950 cm⁻¹ を中心とするブロードな吸収は 200°C 加熱により消失し、皮膜中の水分に起因するものと考えられる。一方、1590 cm⁻¹ の HOH 変角振動による吸収は、300°C 加熱でも消失しない。このことより、皮膜中の水分は二つの結合形態で存在しているものと思われる。950 cm⁻¹ の吸収は、皮膜構造のネットワークに取り込まれた水分によるものと考えられる。

(4) 1590 cm⁻¹ と 950 cm⁻¹ の吸収強度の比と TFS の塗料二次密着性との間には、強い相関がある。

これらは、FTIR で鋼板表面の水和物、水酸化物の分

析が直接行えることを意味するものであり、今後の材料開発に大いに活用できると考えられる。

文 献

- 1) 緒方 一, 浜原京子, 小林秀夫, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1181
- 2) 前田重義: 日本金属学会誌, **23** (1984), p. 926
- 3) 日本特許公告公報 昭 59-10438 号
- 4) 日本特許公開公報 昭 55-131198 号
- 5) 堀口 誠, 松林 宏: 金属表面技術協会第 64 回学術講演会要旨集 (1981), p. 96
- 6) 日本特許公開公報 昭 55-69296 号
- 7) 前田重義: 日本化学会第 49 回春季年会予稿集 (1984), 特 2201
- 8) 西條謹二: 防食技術, **31** (1982), p. 728
- 9) 日本特許公開公報 昭 58-110695 号
- 10) 乾 恒夫, 西條謹二, 清水信義: 金属表面技術, **32** (1981), p. 352
- 11) S. MAEDA, T. ASAI, H. OMATA and H. OKADA: Proc. Interfinish' 80 (1980), p. 432
- 12) 吉田勝可, 塚原靖夫, 小山堅司: 金属表面技術, **30** (1979), p. 457
- 13) 末高 治: 分光研究, **18** (1969), p. 187
- 14) S. A. FRANCIS and A. H. ELLISON: J. Opt. Soc. Amer., **49** (1959), p. 131
- 15) R. G. GREENLER: J. Chem. Phys., **44** (1966), p. 310
- 16) 牧野内謙三, 我妻和明, 末高 治: 分光研究, **29** (1980), p. 23
- 17) 松井とも子, 谷 一夫, 大橋茂夫, 田中誠之: 分光研究, **31** (1982), p. 360
- 18) R. G. GREENLER: Surf. Sci., **69** (1977), p. 647
- 19) 近藤嘉一, 松林 宏: 金属表面技術, **28** (1977), p. 223
- 20) 内田 弘, 門 智, 山田光二, 加藤忠一: 日本金属学会誌, **33** (1969), p. 1290
- 21) 内田 弘, 門 智, 山田光二, 小笠原正: 日本金属学会誌, **33** (1969), p. 1295
- 22) J. FUJITA, K. NAKAMOTO, and M. KOBAYASHI: J. Amer. Chem. Soc., **78** (1956), p. 3963