各種アルミニウム合金におけるベーマイトの生成 および耐食性と合金成分の関係*

——ベーマイト処理法に関する研究 (第5報)——

山田 啓之**・川村 知一***・岡本 常義**

Effect of alloying elements on boehmite formation and
corrosion resistance of aluminum alloys*

—Studies on boehmite forming process (5 th report)—

UDC 669.715 : 621.357.7

YAMADA Hiroyuki**, KAWAMURA Tomokazu*** and OKAMOTO Tsuneyoshi**

Studies were made on the formation and corrosion resistance of boehmite films on various kinds of aluminum alloys and also on the effect of alloying elements on such formation and corrosion resistance.

The following results were obtained:

(1) The thickness of boehmite films formed on various alloys (except for 5052 alloy) in boiling 0.5% triethanol amine solution for 60 min. was smaller than that of high purity aluminum. This tendency was particularly remarkable in 4343 and 5005 alloys. Whereas, the film thickness of 5052 alloy was larger than that of high purity aluminum, but the difference between the both was largest in case of 15 minutes treatment.

(2) The order of corrosion resistance among various aluminum alloys with boehmite films well agreed with that among untreated alloys. Namely; high purity aluminum and 5052 alloy were the highest; 5005, 5083, and 6063 were the second; and 2017, 2024, and 4343 were inferior.

(3) In general, the addition of alloying elements to aluminum tended to decrease the boehmite film thickness. This tendency was particularly remarkable in the addition of Zn element.

(4) The addition of alloying elements to aluminum tended to decrease the corrosion resistance of the boehmite film. This effect was little in Mg, Mn and Cr addition, but was remarkable in Zn addition.

(Received April 30, 1971)

1. 緒 言

アルミニウムは75°C以上の水または水蒸気に触れるとベーマイト皮膜が生成し、その皮膜は比較的軽い腐食環境において耐食性を持つと言われている¹⁾。

そこで、ベーマイト処理材の耐食性に関する実験結果²⁻⁴⁾をさらに詳細に検討したところ、耐食性の程度が合金成分の種類と含有量にかなり影響をうけることが明らかになった。

この報告は上記の検討結果をとりまとめたものである。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

実験に使用したアルミニウムおよびアルミニウム合金の試料は99.99%以上の高純アルミニウム(以下1099と記す)と工業用純アルミニウム(1100)、および市販の2017, 2024, 3003, 4343, 5005, 5052, 5083, 6061の板材、および著者らが自製した6063板材(99.5%地金使用、板の厚さ1 mm)などである。

一方、前記の各種アルミニウム材料を構成する主要合金元素の影響を調べるために、1099を母材としてそれに

* 軽金属学会第40回春期大会(46-5)にて発表した。

** 古河電気工業株式会社中央研究所(東京都) Central Research Laboratory, Furukawa Electric Co., Ltd. (Tokyo)

*** 古河アルミニウム工業株式会社(小山市) Furukawa Aluminum Co., Ltd. (Oyama)

Table 1 Chemical compositions of specimens used (wt.%).

Specimen	Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
1099	0.004	0.001	0.001	—	—	—	—	—
1100	0.43	0.11	0.12	0.01	tr.	0.01	tr.	0.01
2017	0.45	0.52	3.96	0.62	0.55	0.02	tr.	0.02
2024	0.25	0.12	4.73	0.61	1.45	0.05	tr.	0.01
3003	0.55	0.24	0.14	1.20	tr.	0.02	tr.	0.01
4343	0.36	7.53	0.10	0.01	0.02	0.02	tr.	0.01
5005	0.51	0.13	0.06	0.01	0.82	0.02	tr.	0.01
5052	0.12	0.19	0.03	0.02	2.55	0.01	0.19	0.01
5083	0.11	0.17	0.02	0.73	4.60	0.02	0.09	0.01
6061	0.44	0.63	0.31	0.08	0.88	0.01	0.20	0.01
6063	0.19	0.44	0.03	0.01	0.54	tr.	tr.	0.01
0.6 Mg*					0.71			
2.5 Mg*					2.65			
0.6 Mn*				0.63				
1.3 Mn*				1.22				
0.6 Si*		0.74						
0.1 Cr*							0.07	
0.3 Cr*							0.23	
1.0 Zn						0.98		

* Only alloying elements were analyzed, because aluminum of up to 99.99% purity was used.

合金成分として Mg, Mn, Si, Cr, Zn などそれぞれ単独に添加した2元合金の板材を使用した。

なお、試料の内部ひずみ分布をできるだけ均一化する目的で、純アルミニウムは400℃、合金試料は450℃で1時間の焼鈍しを行なった。これらの化学成分分析値を **Table 1** に示した。

2.2 ベーマイト処理

ベーマイト皮膜の厚さ測定および各種の試験用試料は、まず、前処理としてトリクロールエチレンで脱脂、10% NaOH 水溶液 (60℃, 1 分間浸漬) と 30% HNO₃ 水溶液 (常温, 1 分間浸漬) で素洗いのち、過塩素酸1部+エチルアルコール9部の混合液中で電解研磨を行ない、つぎに比抵抗 $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ のイオン交換水を用いた0.5% トリエタノールアミン溶液中でそれぞれ所定の時間煮沸処理を行なった。(比処理液量 0.5 l/dm²)

なお、光学顕微鏡および耐食性試験用試料は素洗い後直ちに0.5% トリエタノールアミン溶液中で60分間煮沸処理を行なった。

2.3 ベーマイト皮膜の厚さの算定

第1報³⁾に述べた方法によつて算定した。

2.4 耐食性試験

ベーマイト処理をした試料を1 ppm の Cu⁺⁺ イオンを含む45℃の水道水中に12週間浸漬したのち、5% HNO₃ 水溶液を用いて腐食生成物と析出した銅粒子を溶去し、それぞれ腐食減量を測定した (比腐食液量0.5 l/dm²)。

つぎに、ベーマイト処理材と耐食性の比較を行なう無処理材に対しては、2.2 で述べた前処理だけを行なったのち、45℃の水道水中 (静置) に90日間浸漬し、さらに前記と同様の HNO₃ 処理を経て腐食減量を測った (比腐食液量 50 l/dm²)。

3. 実験結果および考察

3.1 各種アルミニウム材料における ベーマイトの生成と合金の耐食性

Table 2 Thickness of boehmite films formed on aluminum and aluminum alloy specimens in boiling 0.5% triethanolamine solution for 60 minutes.

Specimen	Thickness (μ)
1099	0.98
1100	0.73
2017	0.82
2024	0.91
3003	0.71
4343	0.67
5005	0.68
5052	1.01
5083	0.85
6061	0.78
6063	0.86

3.1.1 皮膜の厚さ

0.5% トリエタノールアミン溶液中で各種のアルミニウムおよびアルミニウム合金を60分間煮沸処理したのちのペーマイト皮膜の厚さを **Table 2** に、同様に耐食性合金上に形成されるペーマイト皮膜の生成過程を **Fig. 1** に示した(厚さを d (μ), 処理時間を t (分) として対数目盛で表示)。

Table 2 よりペーマイト処理時間を60分とした場合に、5052を除く他のすべての合金に生成したペーマイト皮膜の厚さが1099のそれより薄いことがわかる。とくに、4043と5005では皮膜厚さが1099のその約 $\frac{1}{2}$ にすぎない。

つぎに、**Fig. 1** からわかるように5052および6063は処理の初期においては1099より皮膜が厚くなるが、そのの

Table 3 Parameter (n) against aluminum alloys when thickness of boehmite films were represented by $d = at^n$.

Specimen	Time (min.)	n
1099	0~60	0.39
3003	0~15	0.53
	15~60	0.21
5052	0~30	0.31
	30~60	0.23
6063	0~60	0.31

Fig. 1 Logarithmic plots of boehmite films formed on aluminum and aluminum alloy specimens in boiling 0.5% triethanolamine solution.

ち処理時間が長くなるにしたがつて1099の方が逆に6063よりも厚くなる。

一方、5052では処理時間が15分時点で皮膜厚さの差が最大となり、そののち徐々に両者の差が小さくなつてゆくが、60分時点ではまだ5052の方が1099より厚かつた。ところが、3003では皮膜生成の初期からすでに1099よりも膜厚が薄くなつており、15分時点で一度差が縮まるものの、その後処理時間の経過とともに両者の差がひらく傾向にあつた。

ここで、**Fig. 1** を $\log d$ と $\log t$ で読みかえてみると両者は比例関係にあり、

$$d = a \times t^n \quad (1)$$

あるいは、これの変形式が成立する事がわかる。この n は主として処理材料の純度、合金成分の種類と含有量および処理液の種類、濃度、比処理液量などに関するパラメーター、 a は定数である。

これからわかるように、1099および6063では $\log d$ と $\log t$ の間には1本の直線で表わされる比例関係が成立つが、3003および5052では前記の直線に屈曲点があらわれる。そして、この屈曲点に相当する時間より長い処理時間に対しては皮膜厚さの増加率すなわち直線の勾配が小さくなっている。

なお、直線の勾配からパラメーター n の値を求めると

Photo. 1 Microscopic structures of aluminum and aluminum alloy specimens boiled in 0.5% triethanolamine solution for 60 minutes. ($\times 400$)

Table 3 のようになり、3003の皮膜生成の初期以外はいずれも1099（高純度アルミニウム）の n 値より小さいことがわかる。

3.1.2 食孔の様相

2.2で述べた素洗いを行なつたのち、0.5% トリエタノールアミン溶液中で60分間煮沸処理した1099およびア

Fig. 2 Weight loss of aluminum and aluminum alloy specimens exposed to tap water at 45°C for 90 days.

Photo. 2 Surface corrosion behavior of aluminum and aluminum alloy specimens with boehmite films exposed to tap water containing 1 ppm Cu** ion at 45°C for 12 weeks.

ルミニウム合金表面の光学顕微鏡写真を **Photo. 1** に示した。

Photo. 1 からわかるように、どの合金においても、純度の低いアルミニウムにおいて見られた⁴⁾と同じような入口付近を隈取りされた食孔が見られ、この食孔の数は3003と4343が他の合金にくらべて非常に多い事がわかる。

3.1.3 皮膜の表面凹凸および組成

2.2記載の処理をした各合金表面の電子顕微鏡観察によれば、ペーマイト皮膜表面にはいずれも微細な凹凸がみられ、1099と合金との間には特に差異は見られなかった。また、反射法によつてえられる電子線回折像は、ペーマイト γ -AlOOH とよく一致し、ペーマイト皮膜表面に見られる微細な針状晶からのものと考えられるので⁶⁾、合金においてもこの針状晶の生成があつたものと思われる。

3.1.4 耐食性

各種アルミニウム合金の無処理材を45°Cの水道水中に90日間浸漬した時の腐食減量を **Fig. 2** に示した。これから1099が最も良い耐食性を示し、5005、5052および6063がこれに近い耐食性を示すことがわかる。一方、1100および2017、2024は前記合金に比較してきわめて大きい腐食減量を示した。

つぎに、0.5% トリエタノールアミン溶液中で60分間煮沸処理したアルミニウムおよび各種アルミニウム合金

を, 1 ppm Cu^{++} イオンを含む45°Cの水道水中に12週間浸漬した時の腐食状況を **Photo. 2** に, また, その腐食減量を **Fig. 3** に示した。 **Photo. 2** からペーマイト処理材の腐食は孔食腐食で, そのまわりは白色の腐食生成物におおわれていることがわかる。このペーマイト処理材の腐食減量と先の無処理材のそれを比較してみると, 合金間の耐食性の優劣傾向が全体的にみてよく一致しているといえよう。すなわち, ペーマイト処理材では1099および5052に次いで5005, 5083, 6063の耐食性が良く2017, 2024, 4343の耐食性が良くなかった。

しかし, 詳細にながめると, ペーマイト処理をすることによってアルミニウム材料に付与される耐食性の程度が, 材料の種類によってややことなることがわかる。たとえば1100は, ペーマイト処理によって耐食性の良いグループに近づき, 4343および6061は耐食性の悪いグループに近づく傾向がみられた。

3.2 ペーマイト処理したアルミニウム基二元合金の耐食性と合金成分の関係

3.2.1 皮膜の厚さ

合金元素として Mg, Mn, Si, Cr, Zn をそれぞれ単独に含むアルミニウム基二元合金の試料を0.5% トリエタノールアミン溶液中で煮沸処理した時のペーマイト皮膜の生成過程を, **Fig. 4** に示した (皮膜の厚さを $d(u)$, 処理時間を t (分) として対数目盛で表示)。**Fig. 4** からわかるように, Mg の含有量が比較的低い場合 (0.6Mg) にはペーマイト皮膜の厚さが1099に比べてほとんど変らな

Fig. 3 Weight loss of aluminum and aluminum alloy specimens with boehmite films exposed to tap water containing 1 ppm Cu^{++} ion at 45°C for 12 weeks. Boehmite films were produced by boiling in 0.5% triethanolamine solution for 60 minutes.

いが, さらに Mg を増して 2.5 Mg になると皮膜の厚さが生成の初期から1099より厚くなり, 処理時間が15分時点で両者の膜厚の差が最大となり, その後は徐々に差がちぢまっていく傾向にあつた。

また, 少量の Mn (0.6 Mn) を含む場合にも皮膜生成の初期において, わずかに1099より厚くなるけれども, その後両者の関係が逆転し, 処理時間の経過にともなつてその差が, 徐々に大きくなつていた。しかし, Mn 含

Fig. 4 Logarithmic plots of boehmite films formed on aluminum specimens containing alloying elements in boiling 0.5% triethanolamine solution.

有量が多くなると (1.3 Mn), 生成の初期から薄くなり, 処理時間の経過とともにその差がさらに大きくなってゆく。

一方, 0.6Si, 0.3 Cr, および 1.0 Zn の場合には, それぞれ生成の初期から1099に比べて薄い膜厚を示し, 時間の経過とともにその差がさらに大きくなってゆく。この場合 0.3 Cr による影響が比較的小さかったが, 1.0 Zn による影響が大きく, 生成する膜厚もかなり薄かった。

ここで, **Fig. 4** を $\log d$ と $\log t$ とで読みかえてみると 2.5 Mg および 0.3 Cr を含む場合をのぞいて両者の間が 1 本の直線で示される比例関係にあり, また, 2.5 Mg および 0.3 Cr を含む場合は折点をもつ 2 本の直線によって示される比例関係にあることがわかる。従つて, 以上すべてを含めると両者の間には(1)式あるいはこれの変形式が成り立つといえる。**Fig. 4** から求めたパラメーター n の値を **Table 4** にまとめて示した。

つぎに, **Fig. 4** の結果を使って, **Fig. 1** に示した耐食性合金のペーマイト皮膜の生成過程がどの成分にもつとも強く影響されているかを検討した。

まず, 5052ではペーマイトの膜厚変化の類似性から, 含有される Mg にもつとも影響されていることが推測される。一方, Cr の影響が加わっているとすれば5052と 2.5 Mg の場合を比較して5052側に Cr に見合う単純な膜厚の減少が見られるはずであるが, そのような様子もみられないから, 5052については Cr の影響がきわめて少ないと判断されよう。その他5052中に含まれる不純物の量が比較的小さいので, 影響はほとんど無いものと思われるし, 事実5052と 2.5 Mg の皮膜の生成過程はきわめて良い一致を示していた。

つぎに, 3003では **Fig. 1** の対数関係をみると, 処理時間が15分の時点で明確な屈曲点があらわれており, これは合金中に比較的多く含有されていた不純物元素 Fe⁴⁾

によるものと考えられる (**Table 1** 参照)。しかしながら, 0.6 Fe⁴⁾ と3003とを比較してみると3003の皮膜の方がさらに薄く, その差は処理時間のどの時点でも一定の値に近かった。このように, 膜厚に一定の低下をもたらした原因については, Mn 含有量の一部が影響していると考えられることもできるが, また, 不純物の Si の影響もあると考えれば量的に良い一致を示す。いずれにしても, 3003ではペーマイト皮膜の厚さは合金元素の Mn による影響が少なく主として不純物元素 Fe の影響を強く受け, さらに Si による影響も多少うけているといえよう。

6063については, 合金成分の Mg 含有量が比較的小さいので (**Table 1** 参照), **Fig. 4** から判断して皮膜の厚さにおよぼす影響がきわめてわずかと考えられ, また, **Fig. 1** から両対数関係が 1 本の直線であらわされることから考えても, 合金成分としての Si による影響が大きいと思われる。しかし, 皮膜生成の初期には1099より 6063の方がより皮膜が厚いので Si だけではなく, 皮膜の生成初期に皮膜を厚くする不純物成分の Fe の影響⁴⁾ も多少うけているものと考えられる。

3.2.2 孔食

2.2で述べた素洗いを行なつた後, 0.5%トリエタノールアミン溶液中で60分煮沸処理した各種合金元素を含む試料表面の光学顕微鏡写真を **Photo. 3** に示した。

Photo. 3 Microscopic structures of aluminum containing alloying elements boiled in 0.5% triethanolamine solution for 60 minutes. ($\times 400$)

Table 4 Parameter (n) against alloying elements when thickness of boehmite films were represented by $d = at^n$.

Specimen	Time (min.)	n
1099	0~60	0.39
0.6 Mg	0~60	0.42
2.5 Mg	0~15	0.33
	15~60	0.19
0.6 Mn	0~60	0.30
1.3 Mn	0~60	0.30
0.6 Si	0~60	0.34
0.3 Cr	0~30	0.38
	30~60	0.26
1.0 Zn	0~60	0.32

Photo. 3 から、添加された合金元素の種類によつてそれぞれことなつた表面の様相を呈することがわかつたが、**Photo. 1** でみられたような孔食の発生は 0.6 Si を含む場所を除いてわずかしきみられなかつた。このことから、6063に認められた孔食(**Photo. 1** と **3** を比較参照)は合金成分としての Si に関係するが、3003や5052では合金成分よりもむしろ不純物元素(たとえば Fe, Cu, Si, など)の種類と含有量による影響⁴⁾が大きかつたのではないかと考えられる。

なお2024および4343に相当する Cu および Si を含有している試料について検討を行なつていないので、2024において認められた孔食発生の原因について確実な解答はできないが、不純物として微量の Cu を含む試料表面の様相⁴⁾から類推して、Cu 成分による影響が大きいと思われる。

また、4343でみられる多数の食孔は、主して合金成分としての Si と不純物元素、とくに Fe の存在によつて生成されているものであろう。

3.2.3 表面の凹凸と皮膜組成への影響

3.2.1に記述したものと同様の試料表面の電子顕微鏡観察結果と反射法による電子線回折像とを **Photo. 4** に示した。合金元素がことなつても、合金表面にできたペーマイト皮膜面の様相は高純度アルミニウム(1099)のそれとほとんど変らなかつた。

また、電子線回折像はどの場合にもペーマイト γ -AlOOH とよく一致し、先に述べたようにペーマイト皮膜表面に見られる微細な針状晶からのものと思われるので、合金元素によつて、針状晶の生成が抑制されるような影響が比較的少ないと考えられる。

3.2.4 耐食性

合金元素として Mg, Mn, Si, Cr, Zn をそれぞれ単独

Fig. 5 Weight loss of aluminum specimens containing alloying elements with boehmite films exposed to tap water containing 1 ppm Cu^{++} ion at 45°C for 12 weeks. Boehmite films were formed by boiling in 0.5% triethanolamine solution for 60 minutes.

Photo. 4 Electron micrographs and reflection electron diffraction patterns of boehmite films formed on aluminum containing alloy elements in boiling 0.5% triethanolamine solution for 60 minutes. ($\times 10,000$)

に含む試料のペーマイト処理材を、1 ppm Cu^{++} イオンを含む45℃の水道中に12週間浸漬した時の腐食減量を Fig. 5 に示した。Zn と Si を含む試料の腐食減量がかなり大きい、他の合金元素を含む試料は1099に比べて目立つほど大きくはない。すなわち、Mn, Mg, Cr についてはその添加量の増大にともなつて、わずかつ腐食減量の増加がみられるが、不純物元素としての Fe, Cu, Zn による腐食減量の増加量⁴⁾ からみれば、きわめてわずかな量であると言えよう。

以上の実験結果 (Fig. 5) と Fig. 2 に示した実用アルミニウム合金の腐食減量の結果とを比較しながら、ペーマイト処理が工業用アルミ材料の耐食性にどのように影響するかをもう一度考えてみよう。

まず、耐食性合金の3003では、合金成分の Mn 量から予想していた腐食減量にくらべてかなり大きな腐食減量を示したが、試料の分析結果 (Table 1) をみると不純物 Fe (0.55%) と Cu (0.14%) とが比較的多かつたことから、これによる影響であろうと考えられる⁴⁾。このことは、Fe を添加すると孔食の発生密度が増加してアルミニウムの耐食性が低下してくること⁴⁾ から裏付けられる。5052では合金成分の Mg と Cr 量から予想される腐食減量を示しているが、これは耐食性に悪影響を与える Fe と Cu の含有量が少なかったためであると考えられる。

つぎに、5083は不純物の含有量が5052と同じ程度におさえられているのに、その腐食減量がやや大きいのは、この合金の Mg 量 (4.6%) が5052 (2.55%) よりかなり多いことによると考えられよう。ところが同じ Al-Mg 合金系の5005では、Mg 含有量 (0.82%) から考えられる腐食減量よりもやや大きい値を示していたが、これは試料中の不純物 Fe が比較的多かつた (0.5%) ことによると考えられる⁴⁾。しかし、ほぼ同量の Fe (0.55%) を含む3003にくらべて悪影響が少ないのは (Table 1 と Fig. 5)、ペーマイト皮膜の耐食性におよぼす Mg の影響 (改良効果) が、Mn のそれより大きいためであるといえよう。

6063では合金成分の Mg と Si の含有量から予想される腐食減量を示しているが、これは5052と同様に不純物含有量が少量であつたことと、Fe に対する合金成分 Mg の改良効果によるものともいえる。

つぎに、6061は合金成分の Mg と Si の含有量から考えられる腐食減量よりもかなり大きな値を示しているが、これは合金成分として Cu が含まれている (0.31%) ことや、不純物として Fe が共存している (0.44%) ことに起因すると思われる。

ところで、2017と2024は合金に強さを与えるために、わざわざ Cu を配合した合金であるからこの実験ではきわめて耐食性が悪かつたが、これは当然の結果といえよう。また、4343も同様に耐食性が悪かつたが、これは含有される多量の Si によるものと思われ、共存する不純物 Fe (0.36%) の影響も無視できないであろう。

なお、Fig. 5 の結果からみて、1.0 Zn を添加した7072のペーマイト処理材も耐食性があまり良くないと思われる。

以上の検討はすべて腐食環境が中性領域における耐食性についてであつたが、酸性あるいはアルカリ性になると、ペーマイト皮膜中に混入すると思われる合金元素によつて、耐食性がかなり影響を受け、中性領域での耐食性の結果とは多少ことなつたものになると思われる。これについては別の機会に報告したい。

4. 結 論

各種のアルミニウム合金におけるペーマイト皮膜の生成とその耐食性について検討すると同時に、それぞれの合金元素がペーマイト皮膜の生成と合金の耐食性にどのような影響をおよぼすかについても検討を行ない、つぎのような結果がえられた。

1) 各種のアルミニウム合金を0.5% トリエタノールアミン溶液中60分間煮沸処理した時生成するペーマイト皮膜の厚さは、5052を除けば残りのすべての合金において99.99%の高純度アルミニウムより薄く、4343, 5005においてその傾向が著しかつた。

2) 5052において生成するペーマイト皮膜の膜厚は高純度アルミニウムにくらべて厚く、処理時間が15分時点ですべての差は最大であつた。

3) ペーマイト処理した各種合金の耐食性の優劣は、無処理材でみられる耐食性の優劣によく一致し、高純度アルミニウムおよび5052に次いで5005, 5083, 6063の耐食性が良く、2017, 2024, 4343の耐食性は良くなかつた。

4) 高い含有量の Mg (たとえば2.5 Mg) および低い含有量の Mn (たとえば0.6 Mn) の場合を除けば、合金元素の添加によつていずれの場合もペーマイト皮膜は薄くなり、Zn の場合においてその影響が著しかつた。

5) 高純度アルミニウムにくらべて、合金元素を含む場合はペーマイト処理材の耐食性がいずれも低下するが、Mg, Mn, Cr についてはその影響がごくわずかであり、Zn と Si では影響がはつきりみられ、とくに Zn による耐食性の低下が大きかつた。

最後に本研究の遂行に当たり熱心に協力された吉沢光夫君に心から感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) D. Altenpohl: Corrosion, **18** (1962), 143t.
- 2) 阿部, 相沢, 内山: 軽金属学会, 第36回春期大会講演概要, 189.
- 3) 山田, 岡本: 軽金属 **21** (1971) 405.
- 4) 山田, 岡本: 軽金属 **21** (1971) 543.
- 5) 山田, 岡本: 軽金属 **21** (1971) 398.
- 6) 山田, 岡本: 軽金属 **21** (1971) 535.