関する詳細な実験的情報を得るために、転位の直接観察法として広く用いられている転位エッチピット法について種々の検討を加え、次にこの方法を駆使して、十分に焼鈍された結晶表面近くの grown-in 転位の形態について検討した。得られた結果および結論は以下のとおりである。

(1) Young 液成分 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HBr , HCl , H_2O) の組成と腐食温度を調節することにより、刃状転位とらせん転位を再現性よく識別できる腐食条件が得られた。またこの腐食液の注意深い使用によって、1回の腐食操作で刃状とらせんの識別と同時に刃状転位の符号も決定できた。

(2) 成分は(1)と同じであり、組成と腐食温度が(1)とは異なる条件下でも明瞭な白・黒ピットが出現した。これらは Livingston 液でのそれと完全に対応した。

(3) 実験途中で表面層を除去せずに腐食を必要回数繰り返しても、表面を汚すことなく、転位位置を明瞭に検出できる多重腐食の技術が確立された。

(4) grown-in 転位はその性格(刃状, 30° -らせん)によらず、数 μm から $60\mu\text{m}$ にも達する巨大ジョグをもつものがあることが見出された。

(5) 焼鈍したままの表面下 $20\mu\text{m}$ 以上の内部では、grown-in 転位の多くはすべり面上で湾曲していた。

(6) 焼鈍した表面層には half-loop 的な形状の刃状転位双極子が存在した。また、初転位密度から期待される平均深さよりも極めて表面近くに3重節が観察された。

(7) 初転位密度、 ρ_0 が、 $\rho_0 \geq 5 \times 10^3/\text{cm}^2$ の結晶では、刃状と 30° -らせん転位の比は転位のすべり系の均一分布から期待される 1:2 に近かった。一方、 $\rho_0 < 5 \times 10^3/\text{cm}^2$ の結晶では、 ρ_0 の低下につれて刃状転位の割合が増大した。

文 献

- (1) 北島貞吉, 太田道雄, 海江田弘也: 日本金属学会誌, **32**(1968), 164; S. Kitajima, M. Ohta and H. Tonda: J. Crystal Growth, **24/25**(1974), 521.
- (2) 北島貞吉: 日本金属学会会報, **6**(1967), 691.
- (3) 北島貞吉, 頼田英機, 海江田弘也: 伸銅技術研究会誌, **8**(1969), 74; S. Kitajima, H. Tonda and H. Kaieda: Proc. Int. Conf. on Strength of Metals and Alloys, Supplement to Trans. JIM, **9**(1968), 740.
- (4) 太田道雄, 北島貞吉, 青柳勝乃祐, 海江田弘也: 日本金属学会誌, **35**(1971), 929.
- (5) 太田道雄, 北島貞吉, 海江田弘也: 日本金属学会誌, **36**(1972), 617.
- (6) M. Ohta, Y. Miura and S. Kitajima: Trans. JIM, **14**(1973), 256.
- (7) 頼田英機, 北島貞吉, 海江田弘也: 日本金属学会誌, **37**(1973), 164.
- (8) 北島貞吉: 日本金属学会会報, **13**(1974), 105.
- (9) K. Marukawa: J. Phys. Soc. Japan, **22**(1967), 499.
- (10) K. Marukawa: Jap. J. Appl. Phys., **6**(1967), 944.
- (11) J. D. Livingston: *Direct Observation of Imperfections in Crystals*, Interscience Publishers, New York, (1962), 115.
- (12) F. W. Young, Jr.: J. Appl. Phys., **32**(1961), 192.
- (13) F. W. Young, Jr.: J. Appl. Phys., **33**(1962), 3553.
- (14) J. Lothe: *Fundamental Aspects of Dislocation Theory*, Nat. Bur. Standard (U. S. Government Printing Office, Washington D. C., 20402), Special Publ. 317, Vol. 1 (1970), 11.
- (15) J. D. Livingston: J. Appl. Phys., **31**(1960), 1071.
- (16) 鈴木秀次: 日本金属学会会報, **8**(1969), 90.
- (17) 栗下裕明, 北島貞吉: 日本金属学会誌投稿中.

水溶液からのMo誘起共析における鉄族金属の役割

福島 久 哲* 秋 山 徹 也**
赤 木 進** 東 敬*

Hisaaki Fukushima, Tetsuya Akiyama, Susumu Akagi and Kei Higashi: Role of Iron-group Metals in the Induced Codeposition of Molybdenum from Aqueous Solution. Binary and ternary alloys of molybdenum with iron-group metals were electrodeposited on the copper cathode from baths containing molybdic acid, iron-group metal (II) sulfate, potassium sodium tartrate (as a complexing agent) and ammonium hydroxide (for adjusting pH of the solution 10.5) under galvanostatic conditions, and the relationships between the composition of electrodeposited alloys and the cathode current efficiency were studied. With increasing molybdenum content of the alloys, the partial current efficiency of molybdenum tended to increase first and then decrease to nearly zero after a maximum was achieved. This showed the existence of two characteristic alloy compositions, i.e., the content of molybdenum at a maximum partial current efficiency of molybdenum and the

* 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

** 九州大学大学院 (Graduate School, Kyushu University, Fukuoka)

one at the upper limit of molybdenum deposition. These characteristic compositions were in good agreement with the calculated ones based on the number of unpaired 3d electrons of iron-group metals. Further studies on the electrodeposition of nickel-zinc-molybdenum alloys indicated that electrodeposition of molybdenum ceased when the alloy composition was achieved, in which atomic ratio of zinc to nickel corresponded to the one that the positive holes in 3d band of nickel were filled up with 4s electrons of zinc. Thus, unpaired 3d electrons of freshly deposited iron-group metals appeared to play an important roles in the induced codeposition of molybdenum.

(Received May 1, 1978)

I. 緒 言

水溶液からの鉄族金属(Fe, Co, Ni)による Mo の誘起共析, つまり誘導型合金電着においては個々の金属イオンの電析挙動は非常に特異的であり, 複雑な電析機構を反映しているものと考えられる。著者らは鉄族金属として Ni を選んだ Ni-Mo 系につき Mo の共析機構の検討を行ない, 合金電析過程における Mo 低級化合物の存在, およびその原子状水素による還元を示唆する結果を報告した^{(1)~(3)}。従来よりこのような Mo 低級中間種の存在を仮定した共析機構の説明は多いが⁽⁴⁾, 未だ充分な解明はなされていない。本研究は Mo と鉄族金属を組み合わせた各合金系について, 析出合金組成と電流効率の関係を鉄族金属の 3d バンドの電子空孔, 即ち不対電子に着目して整理し, Mo 誘起共析における鉄族金属の役割について検討したものである。

II. 実験方法

1. 電 解 浴

実験に用いた電解浴は(Ni, Co, Fe)-Mo, Ni-Co-Mo, Ni-Zn-Mo 合金浴の 5 種類で, アンモニア性酒石酸塩浴である。浴調整に際しては, 市販特級の 2 価金属(Ni, Co, Fe, Zn)硫酸塩, モリブデン酸および酒石酸カリウムナトリウムの所定量を蒸留水をイオン交換により精製した水に溶解させ, pH をアンモニア水で 10.5 に調整し, 24 時間以上常温で, N₂ ガスを吹き込みながら放置し熟成させた。すべての浴において全金属イオン濃度および錯化剤として用いた酒石酸カリウムナトリウム濃度は一定(0.27 kmol/m³)である。鉄族金属-Mo 2 元合金および 3 元合金浴(Co/Ni モル比 0.26)においては Mo 濃度比を, また Ni-Zn-Mo 合金浴においては浴中の Mo 濃度を 0.014, 0.030, 0.100 kmol/m³(Mo 濃度比 8, 17, 49% に対応)として, 各 Mo 濃度において Ni と Zn 濃度を変化させた。なお, Mo 濃度比とは Brenner⁽⁵⁾により定義された Mo の metal %=(金属 Mo 重量/浴中の全金属重量)×100 である。

2. 電 着 実 験

陽極は白金板, 陰極は 1×2 cm² を除いて市販のエポキシ系樹脂で絶縁被覆した銅板を使用し, 陰極室と陽極室をガラスフィルターで隔離したフタ付電解槽を用い, 定電流電解を行なった。

電解条件は電流密度 1 kA/m², 浴温 30°C, 電解時間 20 min, 攪拌なしである。得られた電着物中の Ni, Co, Fe, Zn および Mo を原子吸光法により定量し, 電着合金組成および電流効率を決定した。

III. 結果および考察

1. Mo-鉄族金属 2 元および 3 元合金電着における電着合金組成と電流効率の関係

浴中の Mo 濃度比を変化させて電着を行ない, その合金組成および合金析出の電流効率に及ぼす影響を鉄族金属-Mo 2 元合金電着の場合について調べた結果を Fig.1 に示す。いずれの場合も浴中の Mo 濃度比の増加に伴い析出合金の Mo 含有率は次第に増加した。一方, 電流効率はある程度の浴中の Mo 濃度比の増加に対してはあまり変化しないが, ある濃度比を越えると急激に零に近づいた。また析出合金の Mo 含有率は Fe-Mo 合金が最も高く, 次に Co-Mo 合金で, Ni-Mo 合金が最も低かったが, 電流効率に関しては逆の順序となった。

Fig.1 Effect of metal-percentage of molybdenum in the bath on the electrodeposited alloy composition and on the cathode current efficiency in the electrodeposition of molybdenum with iron-group metals. Metal-percentage of Mo=[wt. Mo/total wt. (Mo+iron-group metal)]×100

以上のことより合金の Mo 含有率が増加すると電流効率は減少してくる傾向にあることがうかがえる。これをさらに詳しく調べるために Fig.1 より合金析出の電流効率を鉄族金属と Mo の部分電流効率に分け, 析出合金の Mo 含有率との関係を求めたものを Fig.2 に示す。いずれの場合も, 析出合金の Mo 含有率が増加するに伴い Mo の部分

Fig. 2 Relationship between the composition of alloy and the cathode current efficiency during the electrodeposition of molybdenum-iron-group metal alloys.

電流効率率はほぼ直線的に増加するが、以後最大値を経て減少し零になる。また鉄族金属の部分電流効率は析出合金の Mo 含有率の増加に対し最初はややゆるやかに、そして Mo の部分電流効率が最大となる合金組成を越すと急激に減少して零になる。したがって、合金析出の電流効率は Mo の部分電流効率が最大となる合金組成まではほぼ一定であるが、以後急激に減少して零になる。これは、高 Mo 含有合金は電流効率の低下のために得られ難く、合金電着において Mo には析出限界が存在することを示している。

次に、Ni-Co-Mo 3 元合金電着の場合について浴中の Mo 濃度比を変化させることにより種々の組成の合金を得、電着合金の Mo 含有率と電流効率の関係を調べた結果を Fig. 3 に示す。本合金系は単な金属が優先析出する異常型共析⁽⁶⁾となる Ni-Co 合金電着と誘導型合金電着の混合系であり、析出合金の Mo 含有率があまり高くない領域では Ni および Co の部分電流効率の変化は複雑であったが、析出合金の Mo 含有率が増大するにつれ、誘導型合金電

Fig. 3 Relationship between the cathode current efficiency and the content of Mo in electrodeposited Ni-Co-Mo alloys.

着の特性が強く現われてくると考えられ、析出合金の Mo 含有率 25% 以上では電流効率の変化の傾向は Fig. 2 に示した鉄族金属-Mo 2 元合金電着の場合と同一であった。

以上のことより、鉄族金属-Mo 合金電着においては 2 つの特徴的な合金組成、即ち Mo 部分電流効率が最大となる時の合金組成および Mo 析出限界における合金組成が存在することが判る。

2. 鉄族金属の対電子と析出合金組成の関係

鉄族金属のみが実際に Mo 析出を誘起することを定性的に説明し得る機構として鉄族金属が金属状態で 3d バンドに電子空孔、即ち対電子を有することから、中間的に生成した Mo 低級酸化物が同時に析出した鉄族金属の対電子を利用して保持された原子状水素により金属 Mo まで還元されるという考え方がある⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

Fig. 4 は Kittel⁽⁹⁾により示された Ni に Fe, Co, Zn を添加した場合の飽和磁気の変化である。飽和磁気は 1 原子当りのボーア磁子数単位で表わされており、これは 3d 副バンド間の電子数の不整に対応するので、この図から Ni 合金の対電子数を知ることができる。なお Fig. 4 より Ni, Co, Fe 1 原子当りの対電子数はそれぞれ 0.6, 1.6, 2.2 である。

前述の Mo 共析機構⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾によると鉄族金属 1 原子当り保持できる原子状水素の数は対電子数と等しいので、Mo 析出を誘起する能力は Fe が最も大であり、次に Co, Ni の順になることが予想される。Fig. 1 に示した合金の Mo

Fig. 4 Saturation magnetization of nickel alloys in Bohr magnetons per atom as a function of the atomic percent of solute element. Reproduced from Kittel⁽⁹⁾.

含有率と浴中の Mo 濃度比の関係によると, Mo 含有率の高さは Fe-Mo, Co-Mo, Ni-Mo 合金の順となっており, 鉄族金属 1 原子当りの不対電子の大きさから予想した Mo 析出誘起能力の順序と対応している. そこで以下では鉄族金属の不対電子数に着目して, 前節で示した 2 つの特徴的合金組成の考察を試みる. ところで従来の Mo 低級酸化物生成を仮定した Mo 共析機構においては中間生成物中の Mo の価数は推定の域を脱していない. したがってここでは以下の反応を仮定した.

但し, n : 中間生成物における Mo の価数 ($0 < n < 6$)

M: 鉄族金属原子, H(M): 鉄族金属上に保持された原子状水素, Mo(M): 鉄族金属上に析出した Mo

(i) Mo 部分電流効率が最大となる時の合金組成

合金析出においては式(1), (2)で示した Mo 析出過程と並行して鉄族金属の析出式(3)が起こっている. Mo^{n+} 酸化物の生成速度式(1)に比べ鉄族金属の析出速度式(3)が充分大きい場合は陰極上に析出した鉄族金属の存在により連続的に Mo 析出が起り得るが, Mo^{n+} 酸化物の生成速度が大きくなるに従い金属までの還元式(2)に遅れが生じ, この皮膜抵抗のため鉄族金属の析出が困難となることが予想される. つまり, 浴中の Mo 濃度比が比較的低い間は式(1)の速度が遅く, 式(2)によって Mo^{n+} 酸化物は充分速く金属まで還元され, この間は Mo 部分電流効率は Mo^{n+} 酸化物生成速度の増大に伴い次第に増加する. しかし, 浴中の Mo 濃度比が増加し, 式(1)の速度が式(2)より速くなると未還元酸化物が陰極上で皮膜を形成するようになり, 鉄族金属の析出はこの皮膜を通して行なわれるため式(3)が阻害され, したがって式(4)で生成する H(M)が減少し, 式(2)が律速となり Mo の部分電流効率は減少する. したがって鉄族金属と Mo^{n+} 酸化物の析出速度が釣り合ったところで Mo 部分電流効率が最大になると考えられる. このような状況を鉄族金属 1 原子について言い換えると Mo^{n+} 酸化物生成速度の増大に伴い, その不対電子が Mo^{n+} 酸化物還元に寄与する回数が 1 回以下から次第に増していくことになる. そこで, 鉄族金属の不対電子が 1 回だけ Mo 析出に寄与する場合を考えてみる. これは式(3), (4)で示した H(M) 生成と式(2)によるその消費が釣り合った場合に相当するものである. Mo^{n+} 酸化物が金属まで還元されるためには n コの原子状水素が必要である. したがって不対電子数 N コの鉄族金属 1 原子の存在に伴い析出する Mo は N/n コであるから, この時の合金組成は鉄族金属の原子量を W として次式で与えられる.

$$\% \text{ of Mo} = [(95.94N/n)/(W + 95.94N/n)] \times 100 \quad (5)$$

鉄族金属の原子量 W は互いに同程度であるので, この平均値を用い, 式(5)より合金の Mo 含有率と不対電子数 N の関係を種々の Mo 中間種における Mo の価数 n の値に対して求めたものを Fig.5 に示す. 図中の○, △印はそれぞれ Fig.2 および Fig.3 から求めた Mo 部分電流効率が最大となる時の合金の Mo 含有率を Fig.4 から求めた N 値に対してプロットしたものである.

Fig.5 Relationship between the number of unpaired 3d electrons and the content of molybdenum in deposit during the electrodeposition of molybdenum with iron-group metals.
Solid lines: calculated relationship.
○, △: Mo content in deposit observed at the maximum partial cathode current efficiency of Mo.

Fig.5 からわかるように鉄族金属-Mo 合金電着においては Mo 部分電流効率が最大となる時の合金の Mo 含有率は $n=4$ として計算した曲線と良く一致した. 著者らはすでに Ni-Mo 合金電着の場合, 合金析出の電流効率と Mo 単独浴からの Mo 水和酸化物生成速度が対応していることを示し⁽²⁾, この Mo 水和酸化物はその構造を分光学的に調べると, 4 価 Mo 酸化物 $\text{MoO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ ($x: 0 \sim 2$) である⁽¹⁰⁾ことを報告した. したがって, Mo 共析の際に生成する Mo 低級酸化物において Mo の価数は 4 で, これの金属までの還元鉄族金属原子が 1 回だけ寄与する場合に Mo 部分電流効率が最大になるものと推定できる.

(ii) Mo 析出限界における合金組成

合金の Mo 含有率が Mo 部分電流効率最大時における値を越える場合, 鉄族金属が Mo^{n+} 酸化物の還元に寄与する回数が 1 より大となると考えられる. そこでこの回数を m とすると, この時の合金組成は次式で与えられる.

$$\% \text{ of Mo} = [(95.94mN/n)/(W + 95.94mN/n)] \times 100 \quad (6)$$

式(6)を用い, $n=4$ として Fig.2 に示した結果を電流

効率と m の関係に直すと Fig.6 が得られる。 $m \leq 1$ の場合合金析出の電流効率にはそれぞれの鉄族金属の単独析出における電流効率の大きさが反映されているが、 $m > 1$ 即ち同じ鉄族金属原子が何回も Mo 析出に寄与するようになると電流効率は急激に減少し始め、 $m = 3$ で零となる傾向がある。つまり鉄族金属が Mo 析出に寄与しているのは約 3 回までで、この時の合金組成が Mo の析出限界を示すものであると推定される。

Fig.6 Relationship between the cathode current efficiency of alloy deposition and the frequency of participation of iron-group metals in molybdenum deposition.

Table 1 Characteristic composition of molybdenum alloys containing iron, cobalt and/or nickel.

Inducing metal	Cont. of Mo in alloy at the max. partial C.C.E. of Mo (w/o)		Limiting content of Mo in alloy (w/o)	
	experimental.	calculated.	experimental.*	calculated.
Ni	20.0	19.7	40-42	42.4
Co	38.0	39.4	61-68	66.1
Fe	47.5	48.6	78	73.9
Ni-Co	31.7	33.8	57-61	61.9

*estimated by extrapolation of C.C.E. to zero in Figs.2 and 3.

4価 Mo の酸化物が中間的に生成し、この還元鉄族金属が 1 回だけ寄与するとして計算した合金組成と Fig.2, 3 より求めた最大 Mo 部分電流効率時の合金組成の比較、および鉄族金属が Mo 析出に 3 回寄与するとして式 (6) より計算した合金組成と Fig.2, 3 で電流効率を零に外挿して求めた Mo 析出限界における合金組成の比較をまとめて Table 1 に示す。鉄族金属-Mo 合金電着において現われた 2 つの特徴的合金組成は前記仮定の下に計算した合金組成に良く一致していることが判る。

3. Mo 誘起共析における鉄族金属の役割

前節における計算で用いた鉄族金属の不對電子数 (Fig.

4) は完全金属結晶本体における原子の場合である。つまり鉄族金属原子が金属状態にある (金属結合をしている) 場合においてのみバンド理論により 1 原子当り整数でない不對電子を有することが説明される。ところが、Mo 共析を誘起するのは陰極表面にある鉄族金属原子であり、結晶本体にある原子と異なる。この点については、近年鉄は表面まで強磁性であることが知られた⁽¹¹⁾ ことより、陰極表面の鉄族金属も不對電子を有すると考えて良いと思われる。

また Mo の合金化により鉄族金属の電子構造が変わるのではないかと考えられるが、Mo の 5s 電子が鉄族金属の 3d バンドに落ち込むかどうかは現在のバンド理論では予測できない。

上記のように合金析出の場合の鉄族金属原子の電子構造については推定の域を脱し得ないが、Table 1 における合金組成の実測値と計算値の良好な一致は鉄族金属の 3d バンドに存在する電子空孔、即ち不對電子が Mo 誘起共析に本質的な役割を果していることを示しており、陰極表面における鉄族金属の電子構造は金属結晶本体におけるそれと近似しても良いと考えられる。

これをさらに確かめるために以下の実験を行なった。Fig.4 によると Ni に Zn を合金化させていくと Zn の 4s 電子が Ni の 3d バンドの空孔を満たすために、Zn 含有率が低い場合 Ni-Zn 合金の不對電子数は直線的に減少し Zn の原子百分率がほぼ 30% で零となる傾向を有している。そこで浴中の Mo 濃度比を 49, 17, 8% とし、各 Mo 濃度比の浴において Ni と Zn の濃度を変化させた

Mo-Ni-Zn 合金浴からの合金析出の場合について、Mo 部分電流効率および合金析出の電流効率と析出合金中の Ni に対する Zn の原子比の関係を調べた。その結果を Fig.7 に示す。浴中の Mo 濃度比 49% とは Zn 無添加時には基本電解条件において Mo 部分電流効率が最大となる浴組成であり、17, 8% は Mo 濃度を下げることにより Mo 低級酸化物生成速度を遅くするために設定した。Mo-Ni-Zn 3 元合金電着は Fig.3 の場合と同じく異常型と誘導型合金電着の混合系であるため浴中の Zn 濃度上昇に伴う析出合金組成の変化は複雑となったが、合金中の Ni に対する Zn の原子比に対する電流効率の変化は興味深い。つま

Fig.7 Relationship between the cathode current efficiency and the atomic ratio of Zn to Ni in the electrodeposited Mo-Ni-Zn alloys.

り、Zn の合金化により Ni の不対電子数が減少してくると Mo 部分電流効率は急激に減少し、Fig.4 から予想される Ni の 3d バンドの電子空孔が満たされてしまう Zn の原子百分率 30% つまり Zn の原子比で 0.4 付近で合金析出の電流効率零、即ちもはや合金は析出しなくなった。

IV. 結 言

アンモニア性石炭酸塩浴を用いて Mo 誘起共析における鉄族金属の役割について検討した。鉄族金属-Mo 2 元合金、Ni-Co-Mo 3 元合金の析出合金組成と合金および合金成分の電流効率の関係を調べたところ、鉄族金属-Mo の 2 元および 3 元合金電着においては、2 つの特徴的な合金組成、即ち Mo 最大部分電流効率時の合金組成、および Mo

析出限界における合金組成が存在することが判った。これらの合金組成は鉄族金属の不対電子を利用して保持された原子状水素が中間的に生成する低級 Mo 酸化物を金属にまで還元すると仮定して計算した合金組成に非常に良く一致した。また、Ni-Zn-Mo 合金電着の電流効率は析出合金中の Ni の不対電子がなくなると考えられる Zn 含有率で零となる傾向を示した。

以上のことより、鉄族金属による Mo の誘起共析には鉄族金属の 3d バンドに存在する不対電子が本質的に関与していると考えられる。

文 献

- (1) 東 敬, 福島久哲: 金属表面技術, **24**(1973), 486.
- (2) 東 敬, 福島久哲, 大橋秀次, 秋山徹也: *ibid.*, **27**(1976), 590.
- (3) 東 敬, 福島久哲, 喜多村健治: *ibid.*, **28**(1977), 112.
- (4) 東 敬, 福島久哲: 日本金属学会会報, **13**(1974), 865.
- (5) A. Brenner: *Electrodeposition of Alloys*, **1**, Academic Press, New York and London, (1963), 79.
- (6) A. Brenner: *ibid.*, **2**, 239.
- (7) D. W. Ernst and M. L. Holt: J. Electrochem. Soc., **105**(1958), 686.
- (8) B. S. R. Sastry: Metal Finishing, **63**[11] (1965), 86.
- (9) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, (1956), 335.
- (10) 東 敬, 福島久哲, 神田雅夫: 日本鉱業会誌, **92**(1976), 561.
- (11) 新庄輝也: 表面, **15**(1977), 678.