Nb-W-C-O 系固溶体の熱力学的性質および 減圧炭素熱還元-電子ビーム溶解法による Nb-W 合金の製造*

小野 勝敏** 植田 幸富** 森山徐一郎**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 12 (1981), pp. 1251~1256

Thermodynamic Properties of the Nb-W-C-O Solid Solutions and Production of the Nb-W Alloys by Carbothermic Reduction in the Vacuum-Electron Beam Melting Method

Katsutoshi Ono**, Yukitomi Ueda** and Joichiro Moriyama**

Possibilities and conditions for preparing homogeneous Nb-W alloys by the carbothermic reduction-electron beam melting combination method have been examined with regard to the following items: (1) Determination of the relationship among the CO-pressure, the temperature and the concentration of carbon and oxygen in the Nb-W-C-O solid solutions by the low-pressure gas equilibrium method at 2173 K. (2) Simultaneous reduction of the Nb-W alloys from mixtures of constituent metal oxides, Nb_2O_5 and WO_3 , by carbon in vacuum at about 2200 K. (3) Elimination of carbon and oxygen in the carbon-reduced Nb-W alloys by the electron beam melting.

In this process alloying would proceed and be completed at the first reduction stage. Subsequent melting in an electron-beam furnace lowers the carbon and oxygen contents to a commercial grade and consolidates the alloys into ingot. The evaporation deoxidation as in volatile oxides of niobium and tungsten plays an important role in this process.

The purity and homogeneity of the alloys thus prepared have been assured to be a sufficient degree.

(Received July 2, 1981)

I. 緒 言

Nb-W 系超高融点合金は熱機関における耐熱材料としての活用が期待されている。著者らは従来 Nb および Nb-Mo 合金の製造法として、酸化物を出発原料とする減圧炭素熱還元-電子ビーム溶解法を試み、高純度かつ均質な金属および合金を得ている⁽¹⁾⁽²⁾。

合金の製造に関してこの方法の特徴は、Nb と W の複合酸化物を減圧下および 2273 K 近傍の温度で炭素還元して一挙に合金焼結体を得て、引き続き電子ビーム溶解により炭素、酸素を主とする不純物を揮発除去しつつ、均質かつ高純度の合金鋳塊を得ることにある。

この製造法の熱力学的基礎として、著者らはすでに Nb 中の炭素および酸素の熱力学的性質、すなわち気相 CO 圧-温度-炭素、酸素濃度の関係を 2073~2273 K の温度範囲で実験的に求め、Nb 中の炭素および酸素の除去精製の限界を明らかにした⁽³⁾。同様に本研究ではまず Nb-W 合金中の炭素、酸素の除去限界に関する知見を得るために Nb-

W 合金について、気相 CO 圧-温度-炭素、酸素濃度の関係を 2173 K で実験的に求めた。

次には実際に Nb-W 合金を減圧炭素還元-電子ビーム溶解の手法で作製し、還元条件ならびに溶解条件と得られた合金の純度との関連性を検討した。

II. Nb-W-C-O 系固溶体の熱力学的性質に関する測定

1. 測定原理および方法

Nb-W 系は bcc 連続固溶体を形成し、炭素と酸素が溶解した Nb-W-C-O 固溶体は気相との平衡において熱力学的自由度は 4 であるから、気相を介して固溶体の平衡を確立させるためには、合金中の W 濃度、温度、気相の全圧および CO_2 分圧の 4 つの示強因子を固定しなければならない。ところで、Nb-W 合金中の炭素および酸素の活量はきわめて小さいので、気相圧は低圧となり、さらに CO_2 分圧は CO 分圧と比較してはるかに小さいために、実際上 CO ガスと固溶体との平衡となる。本実験は Nb-W 合金と

** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Kyoto University, Kyoto)

* 1978 年 10 月日本金属学会富山大会に発表

低圧 CO ガスを平衡させ、Nb-W 合金中の平衡炭素、酸素濃度を分析により決定する方法を用いて、気相圧 - 温度 - 炭素、酸素濃度の関係を求めようとするものであるが、この実験手法に関する装置ならびに手順の詳細についてはすでに報告している⁽³⁾。

次に Nb-W 合金中の C と O の溶解度について検討しておかなければならない。まず Nb 中の O の飽和溶解度については多くの報告^{(4)~(8)}があるが、2173 K での溶解度あるいはこの温度への外挿値は 5~8 at% の間にばらついている。

Nb 中の C については、従来の報告値⁽⁹⁾によれば 2173 K で 1.4 at% である。W 中の C の飽和溶解度は 2173 K において 0.05 at% (33 mass ppm)⁽¹⁰⁾ および 0.11 at% (72 mass ppm)⁽¹¹⁾ の報告がある。2173 K における W 中の O の飽和溶解度は現在のところ実測例は存在しないが、1973 K では 0.06 at% (52 mass ppm)⁽¹²⁾ 程度である。ちなみに周期律表同族の Mo 中における O の飽和溶解度は 2173 K で約 60 mass ppm と報告されている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。C, O ともに Nb 中へは W 中よりもはるかに多量に固溶しうるのである。

Nb-W 合金中の O の飽和溶解度は 1773 K で測定されており⁽¹⁵⁾、Nb-5 at% W 合金中で 3.8 at%、Nb-10 at% W 合金にたいして 2.5 at% である。また Nb-20 at% W 合金中の C の飽和溶解度は 2273 K で約 0.55 at% であると報告されている⁽¹⁶⁾。

Nb-W-C-O 4 元系固溶体中の C と O の飽和溶解度に関しては現在まで実測されていない。本研究における C と O の濃度が固溶限を越えていないかどうかは、上記の溶解度のデータを参照するとともに、X 線により炭化物および酸化物相が検出されないことによって判断している。

Nb-W 合金は、Nb₂O₅ と WO₃ 粉末を所定の比に配合、加圧成形して空気中 1173 K で 864 ks (24h) 焼成、粉碎したものにグラファイト粉末を混合、加圧成形して、減圧下 2273 K で炭素還元により作製した。このための装置および手順は Nb-Mo 合金の場合についてすでに報告している⁽²⁾。このようにして得られた Nb-W 合金は多孔質の焼結体であり、炭素および酸素が数 1000 mass ppm ほど含まれているので、2273 K で 10.8 ks の固相真空脱ガスにより除去した。固相真空脱ガスの装置ならびに手順もすでに報告している⁽¹⁷⁾。またこのようにして作製した Nb-W 合金の均質性に関しては後述する。

低圧 CO ガス流動平衡の実験は 2173 K および 1.33 Pa の CO 圧下で行った。すなわち前報⁽³⁾と同様に、直径 0.5~1.0 mm の粒状に破碎した合金試料 0.7 g をタンタル製容器に入れ、タングステン線でタンタル発熱体高温真空炉内に吊し、1.33 Pa の低圧 CO ガスを試料上に流動させ、2173 K で 10.8 ks 平衡させたのち炉体下部の水冷銅カップ内へ落下急冷し、組成の分析を行った。なお CO ガスは CO₂ 濃度 113 vol ppm のボンベより供給した。

Nb-W 合金中の W 分析は原子吸光分析法により行い、酸

素は不活性ガス融解 - 電量測定法、炭素は酸素ガス燃焼 - 電量測定法により分析した。

2. 測定結果

低圧 CO ガス流動平衡実験の結果をまとめて Table 1 に示した。また 2173 K および $p_{\text{CO}}=1.33$ Pa における Nb-W 合金中の炭素と酸素濃度の関係を Fig. 1 に示した。なお図中の曲線は後述する手順によって求めたものである。さらに Fig. 2 に合金中の W 濃度と炭素、酸素濃度積 ($C_c \times C_o$) の対数との関係を示した。ここで C_c , C_o はそれぞれ炭素および酸素の at% を表わす。図から明らかにように、両者はほぼ直線関係にあるとみなしてよい。

Nb-W-C-O 固溶体中の炭素、酸素と気相 CO との平衡反応は次式で表わされる。

炭素および酸素の標準状態をそれぞれ純粋グラファイトおよび 101325 Pa の純粋酸素ガスにとり、固溶体中のそれぞれの活量を a_c , a_o , モル分率を N_c , N_o , 活量係数を γ_c , γ_o で表わし、式(1)の平衡定数を K とすれば次式が成立する。

Table 1 Results of the reduced CO gas equilibration experiments.

No.	Nominal W composition (at%)	Chemical analysis				
		Before equilibration		After equilibration		
		C (mass ppm)	O (mass ppm)	C (mass ppm)	O (mass ppm)	W (at%)
1	0	—	—	288	556	—
2	0	166	909	287	702	—
3	0	—	—	302	554	—
4	0	1008	222	421	393	—
5	0	166	902	259	675	—
6	0	—	—	256	680	—
7	0	166	909	190	909	—
8	5	<10	<10	225	384	5.7
9	5	—	—	248	386	—
10	5	—	—	295	329	—
11	5	—	—	289	440	—
12	5	—	—	320	410	—
13	5	—	—	281	427	—
14	5	—	—	316	474	—
15	5	—	—	232	467	5.0
16	10	<10	53	185	400	10.0
17	10	35	522	194	380	—
18	10	—	—	224	270	—
19	10	—	—	238	331	—
20	10	—	—	255	292	—
21	10	<10	570	226	343	10.5
22	10	—	—	241	259	—
23	10	—	—	242	413	10.5
24	10	—	—	197	377	10.0
25	15	—	—	176	246	15.8
26	15	—	—	160	267	15.2
27	15	—	—	248	269	—
28	15	—	—	243	228	—
29	15	195	196	232	302	14.5
30	15	—	—	180	289	14.7
31	20	—	—	149	185	—
32	20	—	—	153	209	20.4
33	20	59	59	125	197	20.9

Fig.1 Relationship between carbon and oxygen concentration in the Nb-W-C-O solid solution at 2173 K and 1.33 Pa.

Fig.2 Relationship between the products of carbon and oxygen contents in the Nb-W alloys equilibrated with the CO at 1.33 Pa and 2173 K and the W contents in the alloys.

$$K = \frac{p_{CO}}{a_C \cdot a_O} \quad (2)$$

$$a_C = N_C \cdot \gamma_C, \quad a_O = N_O \cdot \gamma_O \quad (3)$$

式(2), (3)より次式が得られる.

$$\ln N_C N_O = \ln p_{CO} - \ln K \gamma_C \gamma_O \quad (4)$$

前報⁽³⁾において詳述したように, Nb-C-O 固溶体の C と O の希薄濃度領域では, C と O の活量が Henry の法則にしたがい, かつ互いに独立で相互作用がないものとみなしうる. Nb-W-C-O 固溶体においても, C と O の希薄濃度領域で同様の挙動が認められるならば, 式(4)の右辺の第一項は一定の温度で定数となり, $\ln N_C N_O$ と $\ln p_{CO}$ との関係は勾配 1 の直線となる. また Fig.2 の直線関係を考慮すると, 結局炭素および酸素が希薄な Nb-W 合金にたい

して, 2173 K における p_{CO} , N_C , N_O および N_W の関係は次式で表わされる.

$$\ln N_C N_O = \ln (p_{CO}/p^\circ) - 6.45 N_W - 0.56 \quad (5)$$

ここで p_{CO} は Pa 単位, $p^\circ = 101325$ Pa である. Fig.1 の双曲線は式(5)に基づき描いたものである.

3. 考 察

まず試料が 10.8 ks の保持時間で平衡に達しているのかについて検討しておく必要がある. Nb-C-O 系固溶体に関しては, C と O の広い濃度範囲で, この保持時間内に平衡に到達することを実験により確認している⁽³⁾. 合金元素 W の影響については, W の C と O に対する化学的親和力が Nb よりも小さく, また W が Nb 中への C と O の溶解度を減少させる傾向にあることから, W の添加によって平衡到達時間はより短縮されるものと判断した.

次に Nb を溶媒, C, O, W を溶質とする無限希薄溶体中の C と O の活量係数は, それぞれ純粋グラファイトおよび純粋酸素ガス 1 atm を標準状態にとり, 相互作用母係数を用いて高次の項を省略すれば次式で与えられる.

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_C^\circ + \varepsilon_C^C N_C + \varepsilon_C^O N_O + \varepsilon_C^W N_W \quad (6)$$

$$\ln \gamma_O = \ln \gamma_O^\circ + \varepsilon_O^O N_O + \varepsilon_O^C N_C + \varepsilon_O^W N_W \quad (7)$$

ここで γ_C° , γ_O° はそれぞれ Nb-C, Nb-O 各 2 元系における C と O の無限希薄活量係数である. C と O の活量が Henry の法則にしたがい, かつ相互作用が無視できるならば, $\varepsilon_C^C = \varepsilon_O^O = \varepsilon_C^O = \varepsilon_O^C = 0$ において式(4), (6), (7)から

$$\ln N_C N_O = \ln p_{CO} - (\varepsilon_C^W + \varepsilon_O^W) N_W - \ln (K \gamma_C^\circ \gamma_O^\circ) \quad (8)$$

式(8)は W が無限希薄の場合に成り立つ式であるが, Fig.1 の実験結果から $\ln N_C N_O$ と N_W はほぼ直線関係にあり, この関係が W の希薄濃度まで外挿できるものとするならば, 式(5)と式(8)を対比して 2173 K にたいして

$$\varepsilon_C^W + \varepsilon_O^W = 6.45 \quad (9)$$

$$\ln (K \gamma_C^\circ \gamma_O^\circ) = 0.56 \quad (10)$$

と求められる. 式(1)の反応式の標準自由エネルギー変化⁽¹⁸⁾,

$$\Delta G^\circ = -112.1 - 0.088T \text{ (kJ)} \quad (11)$$

を用いて式(10)の K を求め, 次に $\gamma_C^\circ \gamma_O^\circ$ を計算すると 9.2×10^{-8} が得られる.

式(5)あるいは Fig.1 から明らかなように, 一定の CO 圧下で W 濃度の増加とともに C と O の濃度積 $N_C \cdot N_O$ は減少する. いいかえれば, Nb-W 合金中の W 濃度を大きくすればするほど, より高い CO 圧においても C と O の濃度を低下させることが平衡論的には可能である.

このような事実は次章における Nb-W 合金の精製に関してきわめて重要な知見である.

III. 減圧炭素熱還元 - 電子ビーム溶解法による Nb-W 合金の製造実験

1. 熱力学的原理

Nb_2O_5 - WO_3 複合酸化物の減圧炭素熱還元を熱力学的に考察する際、Nb-W-C-O 4 元系の相平衡関係が基礎となるが、この 4 元系は現在まで研究されていない。しかし Nb-W-O⁽¹⁵⁾ および Nb-W-C⁽¹⁶⁾ の各 2 元系に関しては Taylor らが研究している。これらの研究によれば、Nb-W 合金は全域において NbO あるいは NbO_2 の Nb 酸化物と平衡し、また Nb-W 合金は Nb 高濃度側で Nb_2C 相と、中間濃度領域で (Nb, W)C 炭化物固溶体相と、W 高濃度側で W_2C 相と平衡する。

次に合金の還元条件に関しては、Nb-C-O 系および W-C-O 系の酸素ポテンシャル-温度図上で検討するのが有効である。Fig. 3 は 0.1 Pa の気相圧下における Nb および W 金属相の安定領域を図示したものである。すなわち Nb および W は図中のそれぞれ EBF および CAD よりも高い温度域で出現する。また金属相が安定な最低限界温度は Nb が B 点の 1700 K にたいして、W は A 点の 820 K であり、Nb の還元には W よりもはるかに高い温度を必要とすることがわかる。逆に Nb-W 合金の共還元の場合、W 濃度の増加に伴ってより低い温度での還元が可能になる。金属相安定領域での気相の構成成分は CO および CO_2 であるが、Fig. 3 より明かなように、CO 分圧は CO_2 分圧よりも

圧倒的に大きく、とくに Nb 相が安定となる領域では気相圧はほぼ CO 圧に等しいとみなして差支えないことがわかる。また Table 1 に示したように、2173 K では CO の到達真空度が 1.33 Pa のとき炭素、酸素ともに数 100 mass ppm が除去の限界であるとみなされる。

2. 実験方法

Nb-W 合金の製造は還元後に所定の合金組成になるように原料酸化物 Nb_2O_5 と WO_3 を配合して行う。また両者の単なる機械的な混合ではなく、高温焼成を行って Nb_2O_5 - WO_3 系状態図にしたがった複合酸化物相を生成させておく。この酸化物の予備焼成は、還元後の合金の均質性にたいして重要な役割を果しているものとみなした。

まず 99.9% の Nb_2O_5 と WO_3 粉末を所定の比に配合、メノウ乳鉢で混合、80 MPa の圧力で成形し、空气中 1073 K で約 24 時間焼成した。反応生成物は Nb_2O_5 - WO_3 系状態図^{(19)~(21)}にしたがった複合酸化物相が得られていることを X 線により確認した。これを再度粉碎し、99.9% のグラファイト粉末を酸化物中の酸素のモル数と等しくなるように混合後、80 MPa の圧力で 10 mm × 10 mm × 50 mm の直方体に圧縮成形して還元に供した。

還元に使用した黒鉛抵抗体の高温真空炉ならびにその操作法は前報⁽²⁾と同様である。減圧炭素熱還元により得られた合金は粉末 X 線回折法により相の同定をするとともに、格子定数を測定し、炭素、酸素分析も行った。さらにこの合金を 40 kVA の電子ビーム溶解炉を使用してボタン状に溶解し、再び炭素、酸素分析を行った。

3. 実験結果

Nb-W 合金の減圧炭素熱還元の条件と結果を Table 2 に示した。還元は昇温とともに進行し、2200 K 付近の最高温度に達するまでにはほぼ還元による CO 脱ガスは終了する。引続き 0.07~0.09 Pa の真空度で 3600 s の間等温保持したのち急冷した。

この減圧炭素熱還元によって得られた粗合金は多孔質焼結体であり、その電子線像を Photo. 1 に示した。このような多孔性が固相真空脱ガスの際、炭素および酸素の除去精製に効果があるものと考えられる。

電子ビーム溶解の高温、高真空の条件は、炭素、酸素の除去にきわめて有効である。Table 2 で明かなように、電子ビーム溶解後の酸素は良好に低下している。炭素も十分よく除去されているが、溶解前に酸素にたいして過剰に存在している場合は電子ビーム溶解によっても除去しえない。この原因は、酸素は CO ガスとして以外に NbO, NbO_2 , WO_3 などの揮発性酸化物の形で脱ガス除去されるのにたいして、炭素は CO ガスとしてのみ除去されるので、溶解前に過剰に存在する炭素分はそのまま残存してしまう。一方、酸素は余分に存在しても、低位酸化物による脱ガスが進行して単独で低下してゆくものとみなされる。

Fig. 3 Oxygen potential-temperature diagram of the Nb-C-O and W-C-O systems at 0.1 Pa.

Table 2 Carbothermic reduction and electron-beam melting of the Nb and Nb-W alloys.

Nominal alloy composition (at%)	C/O mole ratio in starting material	Carbothermic reduction					Electron-beam melting			
		Temperature (K)	Ultimate pressure (Pa)	Annealing time (s)	Analysis		Pressure (Pa)	Melting time (s)	Analysis	
					O (mass ppm)	C (mass ppm)			O (mass ppm)	C (mass ppm)
Nb	0.99	2183	0.07	3600	1429	90	0.020	240	584	60
Nb	1.02	2213	0.08	3600	478	170	0.020	300	120	30
Nb-10%W	1.00	2203	0.08	3600	1133	180	0.010	600	76	60
Nb-20%W	1.00	2213	0.10	3600	607	220	0.010	300	34	10
Nb-40%W	1.00	2213	0.08	3600	586	50	0.010	300	10	20
Nb-60%W	1.00	2193	0.09	3600	197	110	0.010	360	10	10
Nb-80%W	1.00	2223	0.09	3600	208	160	0.010	780	10	10

Photo.1 Electron scanning micrograph of the Nb-40 at%W alloy obtained by the carbothermic reduction in solid state.

Fig.4 Carbon and oxygen contents in the Nb-W alloys before and after electron-beam melting as a function of W contents.

Fig.5 Elimination of carbon and oxygen from the Nb and Nb-W alloys by electron-beam melting.

電子ビーム溶解前後の炭素、酸素の濃度をW濃度についてプロットしたのが Fig.4 である。また溶解前後のCとO濃度の相関関係を図示したのが Fig.5 である。W濃度が 20 at% 以上の Nb-W 合金にたいしては電子ビーム溶解によりきわめて高純度の合金が得られているが、Nb および Nb 高濃度側の合金にたいしては、炭素、酸素が残存する傾向にある。その対策としては、溶解前に炭素にたいして酸素が過剰に存在するように減圧炭素熱還元の還元条件を調整するとともに、溶解時間を十分にとって揮発脱炭の効果を期待することであろう。この揮発脱炭の効果は Fig.5 に明瞭に現われており、O/C 比が 1、すなわち CO 脱ガスより高い比率で酸素が除去されている。

次に減圧炭素熱還元により得られた焼結体合金の格子定

Fig.6 Lattice parameters of the Nb-W alloys.

数を合金の組成にたいしてプロットしたのが Fig.6 である。本測定結果は Taylor と Doyle⁽²²⁾による溶解により十分均質化された合金についての結果ときわめてよく一致している。このことから、減圧炭素熱還元過程で合金化が進行して、固体のままで一挙に均質な合金が生成している可能性が大きい。

IV. 結 言

減圧炭素熱還元 - 電子ビーム溶解法による Nb-W 合金の製造に関する基礎的研究として、まず Nb-W-C-O 系固溶体の 2173 K における CO 圧 - 温度 - 炭素、酸素濃度の関係を低圧ガス流動平衡法により実験的に求め、Nb-W 合金の高温、高真空下における炭素、酸素の除去精製に関する基礎的データを得た。次に Nb₂O₅-WO₃ 複合酸化物を出発原料として、2200 K 近傍の温度で減圧炭素熱還元を種々の合金組成にたいして行い、得られた焼結体合金の均質性を格子定数の測定によって確認するとともに、炭素、酸素分析を行ってこれら不純物の残存量を調べた。引き続き合金を電子ビーム溶解して鋳塊を作成し、炭素、酸素の精製効果について検討を加えた。

最後に、電子ビーム溶解炉の使用に便宜を図っていただきました日本特殊機械株式会社に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 小野勝敏, 植田幸富, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **43**(1979), 715.
- (2) 植田幸富, 小野勝敏, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **43**(1979), 978.
- (3) 植田幸富, 小野勝敏, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **44**(1980), 1069.
- (4) A. Taylor and H.J. Doyle: J. Less-Common Met., **13**(1967), 313.
- (5) J. Jupille, J.M. Michel and J. Wach: J. Chim. Phys., **71**(1974), 262.
- (6) E. Gebhardt and R. Rothenbacher: Z. Metallk., **54**(1963), 443.
- (7) J. Jehn and E. Fromm: Metall., **26**(1972), 1007.
- (8) 田淵 宏, 植田幸富, 小野勝敏: 未発表.
- (9) E. Gebhardt, E. Fromm and U. Roy: Z. Metallk., **57**(1966), 682.
- (10) H. Goldschmitt and J.A. Brand: J. Less-Common Met., **5**(1963), 193.
- (11) E. Gebhardt, E. Fromm and U. Roy: Z. Metallk., **57**(1966), 732.
- (12) B.C. Allen, D.J. Maykuth and R.J. Jaffee: J. Inst. Metals, **90**(1961), 120.
- (13) 小野勝敏, 植田幸富, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **45**(1981), 311.
- (14) S.C. Srivastava and L.L. Seigle: Met. Trans., **5**(1974), 49.
- (15) A. Taylor and N.J. Doyle: J. Less-Common Metals, **13**(1967), 338.
- (16) A. Taylor and J. Doyle: J. Less-Common Metals, **13**(1967), 511.
- (17) 小野勝敏, 植田幸富, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **45**(1981), 463.
- (18) O. Kubaschewski and C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, Oxford, (1979), p.378.
- (19) G.P. Mohanty and L.J. Fiegel: Acta Cryst., **17**(1964), 454.
- (20) R.S. Roth and A.D. Wadsley: Acta Cryst., **19**(1965), 26.
- (21) R.S. Roth and J.L. Waring: J. Research National Bureau of Standards, **70A**(1966), 281.
- (22) A. Taylor and N.J. Doyle: J. Less-Common Metals, **13**(1967), 338.
- (23) B.E. Krimer: Zh. Neorg. Khimii, **3**(1958), 895.