研究

熱分解によるエステル化シリカゲルの表面性状の変化*

宇津木 弘**, 遠 藤 敦**,
柏 木 敏 子**, 市 村 嘉 郎**

Hiroshi Utsugi, Atsushi Endo, Toshiko Kashiwagi and Yoshiro Ichimura: Studies on the Surface Properties after Pyrolysis of the Surface-treated Silica Gels with various Kinds of Alcohols

The pyrolysis of the surface-treated silica gels with several alcohols, whose surfaces had been confirmed to have a hydrophobic nature, was studied by the analysis of the vapors evolved at each temperature up to 800°C through the Quadru Pole Mass Spectrometer. It was found that the pyrolysis of the surface group was performed at 450°C and the silica gels thus thermally decomposed reverted to a hydrophilic nature. The surface area of the original silica gel activated at the temperature up to 500°C was found to be invariant, whereas that of the silica gels activated at higher temperature decreased by the sintering or solidification with increasing temperature. The silica gel activated at 1000°C had a quarter of the surface area of the original silica gels. The surface area of silica gels treated with the alcohols was small in comparison with that of original silica gels, but it increased after the activation at 250° and 350°C. When these surface-treated silica gels were heated at 450°C, they had the nearly same surface area as the one of original silica gel. The argon adsorption isotherms at 77°K on these silica gels showed a good agreement with the one of the original silica gel over whole range of relative pressure. Therefore it was considered that the geometric surface structure like pore of the substrate was invariant through the surface-treatment, and the nature of the surface of silica gel was changed from hydrophilic to hydrophobic through these treatments.

(Received September 29, 1979)

I 緒 論

シリカゲルは多価アルコールも含めた1級または2級アルコールでは表面処理されるが、3級アルコールでは反応し難いことが認められた¹⁾。これらの反応を有効に行う表面処理法として(1)オートクレーブ法²⁾(2)高沸点飽和炭化水素を熱媒体とした還流法³⁾あるいは(3)気相で反応させる気相法などが適当と認められた。一般に粉体の表面処理法としては基体の表面性状(毛管, 表面積)を変えることなく表面の化学的性状(親水性, 親油性)のみを変化することが望ましい。上述した表面処理法で、基体の性質に変化のないことは、ヘキサンまたは熱媒体(高沸点炭化水素)のみで処理したシリカゲルの表面積は未処理シリカゲルのそれと変わらないことから推論された。またアルコールで処理したシリカゲルを加水分解後、アセトンで洗浄乾燥したシリカゲルの表面積は20~30%程度減少する。これは表面積処理が基体の表面構造に影響を与えるのではなく、加水分解後の乾燥などの過程での固結によるとして説明された。しかしこれらは表面処理が基体の表面構造に変化を与えないことを直接証明す

るものではない。(1),(2)の方法に従いシリカゲルをアルコールで表面処理すると表面積は減少する。この減少の程度は付着基の炭素鎖の長い程著しいことが認められた。これはシリカゲル表面には付着基で掩われるような微小空孔(毛管)が規則的に多数存在することによるとして説明された⁴⁾。このようなシリカゲルの付着基を熱分解で除去した後のシリカゲルの表面積および毛管構造などを検討し未処理シリカゲルのそれと比較することは表面処理が基体の表面構造に及ぼす影響を直接的に検討することになるであろう。このような理由からオートクレーブ法でエステル化したシリカゲルの付着基を熱分解で除去した後のシリカゲルにつき検討した結果を報告する。

II 実験方法

使用したシリカゲルは市販はクロマト用シリカゲルSK6およびSK3である。表面処理はシリカゲルをアル

* 昭和54年5月本協会春季大会にて発表, 昭和54年9月29日受理。

** 宇都宮大学工学部環境化学科, 〒321-31 宇都宮市石井町2753。

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for pyrolysis.
E. F., electric furnace; R. P., rotary pump;
Q. P. Mass, quadrupole mass spectrometer;
G. C., gas chromatograph;
C. P., cell for pyrolysis.

コールまたはアルコールのヘキサン溶液に浸し、オートクレーブ中、前者はアルコール、後者はヘキサンの臨界点付近で反応させて行った^{1,2)}。処理に用いたアルコールはエタノール (HESK6), 正プロパノール (nHPrSK6), イソプロパノール (isoHPrSK31), 正ブタノール (nHB SK6), オクタノール (OSK6), ドデカノール (DDSK6) およびセチルアルコール (CetSK6) である。(括弧内は処理シリカゲルの略記号)。処理シリカゲルへのアルゴン吸着等温平衡は石英スプリング秤の伸びから吸着量を、水銀柱圧力計で平衡圧を測定する静置重量法で測定された。測定温度は 77°K である。シリカゲルの表面積はこれら吸着等温線を BET 式⁵⁾に適用して求めた。未処理、処理シリカゲルの加熱は 450°C までは吸着管に挿入されたシリカゲルを真空排気しながら所定温度に昇温加熱して行った。未処理シリカゲルの 500°C 以上の温度での処理は 3 mm 径石英管に SK6 を充填し、He 気流中所定温度で加熱し、質量スペクトルで水の認められなくなるまで加熱処理した。熱分解に用いた装置の配置図を Fig. 1 に示す。熱分解の検討は処理シリカゲルを挿入した石英管を電気炉により 3°C/min の昇温速度で加熱し、10 ml/min で流入する He 気流中で発生した蒸気の一部を四重極質量分析計に導入、これらの質量スペクトルを測定し、これからそれぞれの成分に分析することで行われた。使用した質量分析計は日電バリアン (NEVA) 社

製 TE-150 極微量ガス分析計であり、測定可能な質量数の範囲は 1~150 である。

III 実験結果

未処理シリカゲルの表面処理条件および表面積並びに処理シリカゲルの表面積および炭素含量から求められる付着基数 N_R を Table 1 に示した。同表には熱分解に伴うシリカゲルの減量から、脱離した付着基は $C_nH_{2n+1}O_{1/2}$ と推定して計算された付着基数 N_R' も併示した。未処理シリカゲル SK6 およびこれらを加熱処理したシリカゲルの 77°K アルゴン吸着等温線を Fig. 2 に、またこれらの加熱処理温度に対する表面積を Fig. 3 に示した。同図には Ni 触媒に担体として用いられたシリカゲルの N_2 表面積⁶⁾についても併示した。これらの処理シリカゲルの中、HESK6, nHPrSK6, isoHPrSK31 の加熱に伴い発生する蒸気の質量スペクトルで検知された成分の基準スペクトルの温度変化(熱分解曲線)を Fig. 4

Fig. 2 Adsorption isotherms of argon at 77°K on the silica gels activated at several temperatures.
●, 130°C; ○, 250°C; □, 350°C

Table 1 The conditions of surface-treatment and the surface area of the original silica gel and surface areas and numbers of surface group of the surface-treated silica gels.

Sample	Alcohol used	SiO ₂ (g)	Alcohol (ml)	n-hexane (ml)	P (kg/cm ²)	T (°C)	Σ (m ² /g)	$N_R \times 10^{-20}(\text{g}^{-1})$	$N_R' \times 10^{-14}(\text{cm}^{-2})$	$N_R' \times 10^{-20}(\text{g}^{-1})$
SK3							561			
SK6							575			
HESK6	C ₂ H ₅ OH	10	66		67	280	476	6.68	1.40	6.70
nHPrSK6	C ₃ H ₇ OH	10	68		54	276	432	7.32	1.69	9.80
isoHPrSK31	CH ₃ CHOH CH ₃	4	70		50	252	359	13.33	3.71	11.27
nHBSK6	C ₄ H ₉ OH	10	65		40	300	413	6.19	1.48	9.23
OSK6	C ₆ H ₁₃ OH	10	10	60	31	232	383	3.26	0.85	6.44
DDSK6	C ₁₂ H ₂₅ OH	10	14	60	32	242	347	5.91	1.70	5.00
CetSK6	C ₁₆ H ₃₃ OH	10	15	60	31	230	78	3.18	4.08	4.19

Fig. 3 The surface areas of the silica gels after pyrolysis at several temperatures against heating temperatures.

Fig. 4. Pyrolysis curves of the surface-treated silica gels with $C_1 \sim C_3$ alcohols.
●, 16; ○, 18; ●, 28; ×, 31; △, 41; ▲, 42; ▲, 45
(1), HESK6; (2), nHPrSK6; (3), isoHPrSK31

に示した。処理シリカゲルおよびこれを加熱処理したシリカゲルの 77°K アルゴン吸着等温線を Fig. 5 に示した。またこれから求められる表面積をそれぞれの加熱温度に対してプロットすると Fig. 6 のようになる。同図には 250°C の試料重量 m_{250} に対する各処理温度 T で加熱後の試料重量 m_T から求められる減量 $m_{250} - m_T$ の比, $(m_{250} - m_T)/m_{250}$ も併示した。

N 結果の検討

N-1 未処理シリカゲル SK6 の加熱による性状変化
表面処理していない未処理シリカゲル SK6 を種々な

Fig. 6 The surface areas and the weight loss of the silica gels after pyrolysis of surface-treated silica gels against the heating temperatures.

(1), HESK6; (2), nHPrSK6; (3) isoHPrSK31;
(4), nHBSK6; (5), OSK6; (6), DDSK6;
(7), CetSK6

* The numbers in parenthesis shown in the figure indicate the surface areas (m^2/g) of silica gels after pyrolysis of surface-treated silica gels at 420° or 450°C.

温度で加熱したシリカゲルの 77°K アルゴン吸着等温線は, Fig. 2 に示されるように比圧が 1.0 付近でも吸着量の急増を示さず, かつ飽和吸着量が単分子吸着量のほぼ 2 倍であることを示す。これは BET 分類での I 型と II 型の中間の傾向を示し, Hüttig 型吸着等温線⁷⁾と認められる。

450°C 以下の温度で加熱したシリカゲルのアルゴン吸着等温線は Fig. 2 に示されるようにほとんど変化していない。また Fig. 3 に示されるようにこれらの表面積はほぼ同じであり, 570 m^2/gr と認められた。これらのことはシリカゲル SK6 は 450°C 以下の温度での加熱ではシリカゲルの表面構造(表面積とか毛管分布などで表わされる)を変化させないと認めうるであろう。これより高い温度での加熱はシリカゲル表面積値を著しく減少させ, 1000°C では加熱前の表面積のほぼ 1/5 にも減少する。従ってこれらの温度では固結または焼結の進行すること

Fig. 5 Adsorption isotherms of argon at 77°K on the silica gels after pyrolysis of surface-treated silica gels at several temperatures.
 ○, 130°C; □, 250°C; △, 350°C; ●, 420°C; ●, 450°C; ×, 250°C (SK6).

Fig. 7 The pore volume expressed in gram of argon per unit weight of original silica gel or silica gels after pyrolysis of surface-treated silica gels at several temperatures

(1), original silica gel, SK6; (2), HESK6; (3), nHPrSK6; (4), isoHPrSK31; (5), nHBSK6; (6), OSK6; (7), DDSK6; (8), CetSK6
 a_s , amount adsorbed at $p/p_0=1.0$ (mg/g);
 a_m , amount of monolayer (mg/g)

が認められる。またこれらシリカゲルの吸着等温線で吸着量は加熱温度が高い程比圧 0.2 以上の全比圧範囲で小となるが、1000°C 処理によるもの以外はほとんどがほぼ平行している。毛管凝縮理論⁹⁾に従えば単分子吸着量を形成する比圧以上の比圧範囲での吸着量と単分子吸着量との差は、その比圧に相当する半径の毛管に凝縮した吸着質の重量ということになる。従ってこの傾向は表面積の減少を惹起する単位粒子の成長は認められるが、これら単位粒子の充填の粗であることにより形成される毛管の毛管分布にはほぼ変化のないことを示すことになる。Fig. 2 に示される等温線につき飽和吸着量から単分子吸

着量を差し引いた全毛管容積 (凝縮液重量で表わされている) を加熱温度に対しプロットし Fig. 7 (1) に示した。全毛管容積は加熱温度 450°C まではほぼ一定であるが 450~800°C では加熱温度上昇に伴い減少することが認められ、1000°C 加熱では著しく減少する。これは 800~1000°C で毛管消失を示す焼結の著しく進行することを示している。

これらの結果から未処理シリカゲル SK6 は 450°C 以下の温度での加熱ではその表面の物理的性状 (例えば表面積とか毛管分布で表わされる) は変化せず、加熱前のそれにほぼ一致すると認めうるであろう。

N-2 加熱による処理シリカゲルの表面性状の変化

N-2-1 シリカゲルの表面処理程度

これらのアルコール処理シリカゲルを水に投じ振盪静置すると油のように浮いてなじまず疎水性であることを示す。水~油のように 2 相に分離する混合分散媒に分散、振盪静置すると油相に分散し親油性であることを示す。また処理シリカゲルの赤外線吸収スペクトルも処理に用いたアルコールの特性吸収を示し、また SiOH の変角振動に帰属される 980 cm^{-1} の吸収が小さくなり前に報告した処理シリカゲルのそれ⁹⁾と同程度の付着基の特性吸収を示す。次にシリカゲルの表面シラノール数は $5 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ と推定されているが¹⁰⁾、Table 1 に示されるように処理シリカゲルの付着基数はいずれも $1 \sim 4 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ である。これらの結果から、シリカゲルはこれらのアルコールで表面処理されていると認めうるであろう。

N-2-2 処理シリカゲルの熱分解

表面処理シリカゲル, HESK6, nHPrSK6, isoHPrSK31 を He 気流中で熱分解し各温度で発生する蒸気を四重極質量分析計で分析した。それぞれの試料で求められた成分分子種を Table 2 に示した。これらの成分分子種の基準質量数のイオン電流に着目した熱分解曲線は Fig. 4 に示されるように、処理シリカゲルの熱分解が (i) 室温~200°C, (ii) 200~300°C および (iii) 300~500°C の 3 温度領域で起きると認められ、(iii) の領域での分解は特に著しい。それぞれの温度領域でマススペクトルの解析から、発生する蒸気の主成分は(i)では物理吸着していた水または未反応のアルコールと認められる。水はこれより高温領域でも認められるが、これは未処理シリカゲルの示差熱・熱重量分析¹¹⁾あるいは赤外線吸収スペクトルの

Table 2 The mass number of base peak in mass spectra of each component of vapors evolved and the component which were used to depict the pyrolysis curves of the surface-treated silica gels.

	Mass Number	species	Mass Number	species	Mass Number	species	Mass Number	species	Mass Number	species
HESK6	18	H ₂ O	28	CH ₂ =CH ₂	31	CH ₃ CH ₂ OH				
nHPrSK6	16	CH ₄	18	H ₂ O	28	CH ₂ =CH ₂	41	CH ₃ CH=CH ₂	31	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH
isoHPrSK31	18	H ₂ O	41	CH ₃ CH=CH ₂	45	CH ₃ CHOH				

結果^{9,12)}との比較から、表面処理後なお残存する未反応シラノールの縮合脱水によると認められた。温度領域(ii)で発生する蒸気の主成分はアルコールと認められた。これは化学吸着アルコールと考えるよりは同時に発生する未反応シラノールの縮合で生じた水と付着基との加水分解により発生すると考える方が妥当と認められる。これらに対し蒸気発生量の著しい温度領域(iii)で発生する蒸気の主成分は Table 2, Fig. 4 に示されるように相当するオレフィンと認められた。これは付着基の熱分解によると認められる。これらの熱分解の機構はアルコールの熱分解と比較検討され、付着基の基体との結合状態が検討された¹³⁾。これ以上の長さの炭素鎖を持つ付着基の場合でも(iii)の温度領域 300~500°C と同程度の温度領域で熱分解する。従ってアルコール処理シリカゲルを 450°C で加熱すると付着基は熱分解で完全に基体から除去されると認めうるであろう。また 450°C で加熱したシリカゲルの赤外線吸収スペクトルには付着基の特性吸収は認められず、未処理シリカゲルのそのみが認められる。分散嗜好性の検討でもこれらは親水性を示す。Table 1 に併示されるように加熱減量から推算される付着基数は炭素分析から求められた付着基数に比し幾分大きい値を示すが、これらの温度領域では未反応シラノールの縮合脱水するものもあることを考慮すれば両者はほぼ一致していると認めうる。これらのことから付着基は 450°C 加熱で完全に除去されると認められる。

N-2-3 熱分解後の表面処理シリカゲルの吸着等温線および毛管容積

Fig. 5 に示されるようにいずれの処理シリカゲルも 130°C で加熱したシリカゲルへの吸着等温線は未処理シリカゲルのそれに比し、全比圧範囲に亘り低い吸着量を示す。この傾向は付着炭素鎖が長くなるにつれて著しい。次に表面処理シリカゲルを 250°, 350° および付着基の完全に除去されることが認められた。450°C で加熱すると吸着等温線は処理温度が高くなるにつれて、全比圧範囲に亘り吸着量の増加を示し、未処理シリカゲルのそれに近づく。付着基の完全に除去されることが認められた 450°C で加熱したものでは Fig. 5 に示されるように、いずれのアルコールで処理したものも未処理シリカゲルのそれにほぼ一致する。付着基炭素鎖の最長なセチルアルコール処理シリカゲルの等温線も Fig. 5(7) に示されるように全比圧範囲で未処理シリカゲルのそののほぼ 1/6~1/8 と著しく小さな吸着量を示すが、これを 450°C で加熱したものはほぼ完全に未処理シリカゲルのそれに戻る。吸着等温線で単分子層完成後の吸着量はそれぞれの比圧に相当する半径の毛管容積を表わす⁷⁾。従って 450°C で加熱した表面処理シリカゲルの等温線と未処理シリカゲルのそれとが一致することは、これら処理シリカゲルの毛管分布は表面積も含めて付着基の除去に伴い

未処理シリカゲルのそれに戻ることを示している。

表面処理シリカゲルを 130°, 250°, 350° および 450°C で加熱したものの全毛管容積（凝縮したアルゴンの重量で表わしてある）は Fig. 7 に示されるように、熱分解で付着基が除去されるにつれて未処理シリカゲルのそれに近づき回復する傾向を示している。特に付着基の完全に除去された 450°C 加熱の表面処理シリカゲルではいずれのアルコールで処理されたシリカゲルでも、未処理シリカゲルの全毛管容 0.24 g/g に一致することを示す。これらの結果から処理シリカゲルは付着基炭素鎖の長短に拘らず付着基を熱分解で除去すると毛管分布も含めた全毛管容積が未処理シリカゲルのそれに一致し、もとに回復すると認められた。

これらのことから表面処理は処理シリカゲル基体の表面構造（毛管分布あるいは全毛管容積）に変化を与えないと認めうるであろう。

N-2-4 熱分解後の処理シリカゲルの表面積

Fig. 6 および Table 1 に示されるように表面処理シリカゲルの表面積は未処理シリカゲルのそれより小さい。表面積の減少の程度は付着基の炭素鎖の長くなるに伴い大となる。これはシリカゲル表面には未処理シリカゲルではアルゴンの吸着点となり得るが、表面処理でシラノールと置換した付着基で掩われて吸着点となり得ないような未反応シラノールを内蔵する小径空孔があり、付着基炭素鎖の長くなる程付着基で掩われる小径空孔が多くなることよるとして説明された^{4,14)}。これらの表面処理シリカゲルは 250°, 350° および 450°C で加熱すると Fig. 6 に示されるようにいずれの処理シリカゲルも加熱温度が高くなると減量は増加し、450°C 加熱の減量はいずれの試料とも付着基がほぼ完全に除去されていることを示している。表面積は Fig. 6 に示されるようにいずれも加熱温度の増加すなわち減量の増加とともに増加することを示している。付着基が完全に除去される 450°C で加熱したシリカゲルの表面積はいずれの処理シリカゲルでも表面積は著しく増加し、ほぼ 560 m²/g と未処理シリカゲルのそれに回復する。従って表面処理で表面積の減少するのは基体の表面構造が変化することではないこと（例えば表面積減少を惹起する単位粒子の増加・固結、焼結などではないこと）を示しており、前述した説明の妥当なことが証明された。付着基数は単位表面積当りの付着基数で表わされるが、単位表面には処理表面当りで表わす場合と未処理表面当りで表わす場合とがある。後者は表面シラノールの反応率すなわち表面処理程度を表わすのに用いられている。後者で表わす場合、未処理シリカゲルの表面積を用いているが、この場合には処理シリカゲル基体の表面構造に変化のないことが前提となる。前述したように炭素数16のセチルアルコールで処理したシリカゲルでも、450°C の加熱では付着基を除去す

ると表面積は未処理シリカゲルのそれに戻るものであるから, 前出した表面シラノールの反応率を求めるのに, 未処理シリカゲルの表面積を用いることの妥当性が認められた。

これらの結果から表面処理法としてのオートクレーブ法は表面積, 毛管分布などで示されるような表面処理シリカゲルの基体の表面構造には変化を与えないと認めることができた。

文 献

- 1) 宇津木: 表面, **11**, (1973), 591, 654.
- 2) 宇津木, 渡辺, 伊藤, 西村: 日化, **91**, (1970), 431; 宇津木, 西村, 加野: 日化, (1972), 1557.
- 3) 宇津木, 松沢, 阿子島: 材料, **24**, (1975), 638, 643; 宇津木, 阿子島, 三平: 材料, **25**, (1976), 653.
- 4) 宇津木, 西村, 島崎: 日化, (1972), 2007; 宇津木, 西村: 材料, **22**, (1973), 680; 色材, **48**, (1975), 2.
- 5) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller: J. Am. Chem. Soc., **60**, (1938), 309.

- 6) F. Marvin, L. Johnson and H.E. Ries: J. Phys. Chem., **57**, (1954), 865.
- 7) G. H. Hüttig: Montash, **78**, (1948), 177; S. Ross: J. Phys. Chem., **53**, (1949), 383; 宇津木: 日化, **88**, (1968), 279, 598; 宇津木, 高村: 日化, **88**, (1967), 604.
- 8) 宇津木: 日化, **75**, (1954), 1126, 1130; 日化, **76**, (1955), 448.
- 9) 宇津木: 日化, (1972), 2237; 宇津木, 西村: 色材, **46**, (1973), 73.
- 10) M.L. Hair: *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Decker, New York (1967), 24; V. Ya. Davydov, A. V. Kiselev, L. T. Zhuralev, Trans. Farad. Soc., **60**, (1964), 2254.
- 11) 宇津木, 堀越: 日化, (1972), 2244; 宇津木, 西村: 色材, **46**, (1973), 73.
- 12) M. L. Hair: *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Decker, New York (1967), 80.
- 13) 宇津木, 遠藤, 岡本, 大貝, 深見: 日化, (1980), 537.
- 14) 宇津木, 西村: 材料, **22**, (1973), 680; 色材, **48**, (1975), 2; 宇津木, 西村, 加野: 材料, **21**, (1972), 528.

ニュース

第3回材料摩耗に関する国際会議論文募集

英語名称: 3rd International Conference on Wear of Materials.

期 日: 1981年3月30日~4月1日

場 所: Sheraton Palace Hotel, San Francisco, California, U.S.A.

共催団体: ASME (American Society of Mechanical Engineers, アメリカ機械学会)
JSLE (Japan Society of Lubrication Engineers, 日本潤滑学会)

提出期限: 1980年3月31日 約200語のアブストラクト (2部)

1980年8月15日 全論文(オフセット印刷原紙及び写4部)

1980年11月15日 訂正あるときは訂正すみの全論文

論文送付先: Dr. A. W. Ruff, Program Chairman,
Room B264, Materials Building,
National Bureau of Standards,
Washington D. C. 20234, U. S. A.

提出者資格: 提出者に対する資格の制限はありません

注 意: 摩耗に関する国際会議でありますので, 内容的に摩耗を含んでいることが必要条件となります。たとえば摩擦に関する論文は拒絶されますので御注意下さい。

問合せ先: 日本潤滑学会事務局長 石原直哉
〒105 東京都港区芝公園3丁目5-8
機械振興会館 407-2
電話03-434-1926 (直通)
03-434-8211 (内線441)

P/M '82 in Europe International Powder Metallurgy Conference

日 時: 1982年6月20日~25日

場 所: イタリア, フロレンス市

主 催: The European Coordinating Committee for Powder Metallurgy (ECC-P/M)
The Italian Metallurgy Association

言 語: 英語, フランス語, ドイツ語

展示会: 会議開催中に粉末冶金製品と装置の展示会を併催します。(申込書用紙は事務局にあります)

スケジュール:

1980年6月 講演募集, 展示会の案内

1981年6月 講演募集と予備登録の第1回お知らせ

1981年8月 アブストラクト提出期限

1981年11月 最終プログラムと登録

連絡先: P/M-'82 in EUROPE ASSOCIATION

ITALIANA DI METALLURGIA

Piazzale Morandi 2, 20121 MILANO, Italy