

リン酸塩結合材を用いたパッチング耐火物の 作業性(可塑性)の低下機構†

崎 田 真 一* 山 本 祐 一** 難 波 徳 郎**
三 浦 嘉 也*** 林 徹 浩**** 山 口 明 良*****

Hardening Mechanism of Refractory Patching Materials with Phosphate Binder

by

Shinichi SAKIDA*, Yuichi YAMAMOTO**, Tokuro NANBA**, Yoshinari MIURA***,
Tetsuhiro HAYASHI**** and Akira YAMAGUCHI*****

The hardening mechanism of refractory patching materials with a phosphate binder was investigated by means of ^{31}P static and magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. Ten refractory patching materials were made of refractory powders of SiO_2 and fused alumina and five mixed solutions of phosphoric acid and aluminum biphosphate as phosphate binders. ^{31}P static and MAS NMR spectra were measured of five phosphate binders and twenty soft and hard refractory patching materials, respectively, to reveal the local structure around P atoms. The ^{31}P static and MAS NMR spectra revealed that PO_4 tetrahedra in the phosphate binders have no P–O–P linkage between PO_4 tetrahedra and that as the patching materials become hard, the ratio of PO_4 tetrahedra with bridging oxygens increases, respectively. This result suggests that the hardening of the patching materials is caused by the condensation of the phosphate binder. But the ratio of PO_4 tetrahedra with bridging oxygens was not enough to form the network by P–O–P linkage between PO_4 tetrahedra. On the basis of these results, the hardening mechanism of refractory patching materials with a phosphate binder is proposed.

Key words: Refractory patching material, Phosphate binder, SiO_2 , Fused alumina, ^{31}P MAS NMR spectroscopy, Local structure, Hardening mechanism

1 緒 言

大量生産、大量消費、大量廃棄の仕組みの中で、狭い国土での高効率な土地活用および、最終処分場の延命化が求められている日本にとって、一般廃棄物の社会的コンセンサスを得ている処理方式は「焼却し、埋め立てる」方法である。日本の一般廃棄物の量は、年間約 5000 万トンであり、そのうち 80% 弱を焼却に頼っている。¹⁾

焼却処理に使用される焼却炉の材料としては大きく分けて、耐火レンガなどの定形耐火物と、キャストブル材、プラスチック材などの不定形耐火物の二種類がある。不定形耐火物は「粒状または練土状の耐火物」と JIS で定義されており、耐スポーリング性(耐火物の亀裂や剥離による損傷への耐性)・気密性・低熱伝導性・緊急修理などへの適応性、複雑異型で多種少量の煉瓦使用の場合の置きかえ、損傷の激しい部分への熱間補修による炉の延命など優れた機能を持つ。

パッチング材は、プラスチック材に属する柔らかい練り土状の不定形耐火物であり、耐火性の高い原料とバイ

ンダー(結合材)とを水で練り合わせて作製する。現在、ダイオキシン対策用高温溶融炉など高温溶解型産業で使用される炉の補修材として主に使われている。中でも、リン酸塩系のバインダーを用いたパッチング材は、耐火粘土を結合材とした材料に比べて冷間・熱間での強度に優れ、耐摩耗性に優れている。また、冷間・熱間で既存炉壁への吸着性が良いなどの特徴があるので広く利用されている。^{2)~4)}

しかし製造後、密封保存しても時間が経過するにつれて作業性(可塑性)の低下により硬化する性質がある。しかも、硬化速度が比較的速いため長期間の保存には耐えられないのが現状である。硬化すると作業性が非常に悪くなるのみならず、製造段階より数倍硬くなり使用困難になる場合すらある。従って、硬化速度を今まで以上に抑制することにより長期間保存を可能にするような硬化速度の制御技術の確立が現在必要とされている。

そこで本研究では硬化速度の制御の前段階として、まずリン酸塩結合材を用いたパッチング材中のリン原子の

† 原稿受理 平成 17 年 10 月 5 日 Received Oct. 5, 2005

* 岡山大学保健環境センター 〒700-8530 岡山市津島中, Health and Environment Center, Okayama Univ., Tsushima-Naka, Okayama, 700-8530

** 岡山大学環境理工学部環境物質工学科 〒700-8530 岡山市津島中, Dept. of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Sci. and Tech., Okayama Univ., Tsushima-Naka, Okayama, 700-8530

*** 正 会 員 岡山大学環境理工学部環境物質工学科 〒700-8530 岡山市津島中, Dept. of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Sci. and Tech., Okayama Univ., Tsushima-Naka, Okayama, 700-8530

**** 林ロザイ(株) 〒709-0223 備前市吉永町南方, Hayashi Rozai Co., Ltd., Yoshinaga-cho, Bizen, 709-0223

***** 岡山セラミックス技術振興財団 〒705-0021 備前市西片上, Okayama Ceramics Res. Foundation, Nishikatakami, Bizen, 705-0021

局所構造を ^{31}P マジック角回転(MAS)核磁気共鳴(NMR)分光法を用いてパッチング材の作業性(可塑性)の低下機構の解明を試みた。

2 実験方法

2.1 パッチング材の作製

リン酸塩結合材を用いたパッチング材の耐火性の原料には、電融アルミナ、ムライト、ベントナイト、焼ロー石、バン土頁岩などがあり、いずれも主成分は SiO_2 と Al_2O_3 (アルミナ)である。^{5),6)}そこで今回は代表的な原料の主成分である SiO_2 と Al_2O_3 として SiO_2 試薬(quartz)および電融アルミナ粉末をそれぞれ原料として使用した。

バインダーにはリン酸75%水溶液と重リン酸アルミニウム50%水溶液の混合溶液を選んだ。その混合割合をリン酸100, 75, 50, 25, 0vol%とした5種類の溶液をバインダーとして使用した。

パッチング材は、各原料粉末3gに各混合割合のバインダーを加えて混合、混練することにより作製した。バインダーの使用量は SiO_2 で1.5ml、電融アルミナで0.5mlであった。パッチング材の作業性(可塑性)の低下の原因として(1)骨材、骨材中にある石灰、マグネシア、アルカリなどの不純物との反応、(2)用水の揮散による可塑性の変化、が挙げられる。^{3),4)}しかし、本研究で用いた SiO_2 試薬は純度99.9%、電融アルミナは白色でいずれも高純度なので、⁶⁾不純物の影響は無視できると考えた。ビニール袋で密封されたパッチング材は、硬化するとき袋の内側に水滴がつく現象が見られた。このことから、パッチング材の硬化はパッチング材から水分が蒸発する事が原因と考え、 110°C の乾燥機で完全に硬化させたパッチング材を作製した。

2.2 ^{31}P 静止および MAS NMR 測定

パッチング材中のリン原子周辺の局所構造を明らかにするために、5種類のバインダー溶液、作製後約12h経過した練り土状の柔らかいパッチング材と 110°C の乾燥機でパッチング材を完全に硬化させた後粉末状にした試料について、 ^{31}P 静止およびMAS NMR測定を行った。測定装置はVarian UNITY INOVA 300 MAS FT-NMR スペクトロメーター(7.05T)を使用した。測定条件は共鳴周波数121.425MHz、MAS NMR測定時の回転速度は5500~6500Hzとし、標準試料として $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いた。パルス幅 $2.0\mu\text{s}$ 、繰り返し時間2.0s、バインダー液は80回、パッチング材は400~1000回の積算回数で測定を行った。

柔らかい練り土状のパッチング材は、MAS NMR測定時、高速回転による遠心力のため、試料中の水分がいくらか失われた状態になっていた。しかし、完全に乾燥したわけではなく、試料の中に水分がいくらか残っている状態であった。また、作製直後ほどではないが、練り土状の柔らかさを保っていた。よって今回得られたスペクトルは、作製直後の水分が豊富な時の状態を反映しているわけではないが、水分を含んだ柔らかい練り土状のパッチング材の状態を反映しているといえる。

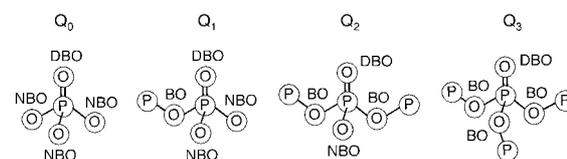
3 結果と考察

3.1 リン酸(H_3PO_4)および重リン酸アルミニウム($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$)中のリン原子の基本構造

リン酸および重リン酸アルミニウム中のリン原子は酸素四配位であり、 PO_4 四面体から成っている。一般的に PO_4 四面体の基本構造は架橋酸素の数によって分類し、架橋酸素数nの基本構造を Q_n と表記する。リン酸中の PO_4 四面体は、リン原子と結合した4つの酸素のうち1つが二重結合酸素、残り3つが一重結合酸素でさらに水素と結合した $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{H})_3$ という構造をしており、この四面体は脱水縮合により $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 連結の形成が可能である。従って、リン酸中の PO_4 四面体の基本構造は架橋酸素の数によって、 Q_0, Q_1, Q_2, Q_3 の4種類に分類できる。Fig. 1 (a)にその基本構造 $Q_0 \sim Q_3$ を示す。図中のBOは2個のリン原子と結合し $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 連結を作る架橋酸素である。他方、NBOは1個のリン原子とのみ結合し $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 連結は作らない非架橋酸素を示している。DBOは二重結合酸素である。 PO_4 四面体によるネットワーク形成が可能な構造は、架橋酸素数の多い Q_2, Q_3 である。

重リン酸アルミニウム結晶⁷⁾は PO_4 四面体と AlO_6 八面体とが交互に頂点共有で連結することで直鎖を形成し、その直鎖間は $\text{P}-\text{OH}$ 基間の水素結合で互いに連結した構造をしている。この結晶は非常に吸湿性が強いので、大気中では普通水を含んだ形で存在する。従って、重リン酸アルミニウム中の PO_4 四面体は、 PO_4 四面体の4つの酸素のうち2つが別々の AlO_6 八面体と頂点共有して鎖を作るのに使われる(Fig. 1 (b))。よって、脱水縮合により $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 連結形成可能な酸素は2つである。また、この PO_4 四面体はリン酸の場合とは異なり二重結合がないので、リン酸の PO_4 四面体とは異なる結合状態をしていると考えられる。そこで、リン酸の PO_4 四面体とは異なることを示すために、重リン酸アルミニウム中の PO_4 四面体の基本構造を Q_n' と表記した。従って、重リン酸アルミニウム中の PO_4 四面体の基本構造は架橋酸素数によって Q_0', Q_1', Q_2' の3種類に分類できる。Fig. 1 (b)にその基本構造 $Q_0' \sim Q_2'$ を示す。重リン酸アルミニウムの場合、元々 PO_4 四面体と AlO_6 八面体とから成る直鎖によるネットワークがすでに形成されているが、架橋酸素数が増大するにつれてより複雑に絡み合ったネットワーク形成が可能となる。

(a) Phosphoric acid (H_3PO_4)



(b) Aluminum biphosphate ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$)

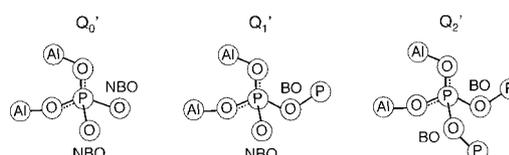


Fig. 1 Basic structures of PO_4 tetrahedra in phosphoric acid (H_3PO_4) (a) and aluminum biphosphate ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) (b).

3・2 ^{31}P NMR における PO_4 四面体の基本構造と等方性化学シフトとの関係

Table 1 に PO_4 四面体の基本構造と等方性化学シフト δ (ppm) との関係を示す。 Q_n ($n=0\sim 3$), Q_n' ($n=0\sim 2$) のいずれも架橋酸素数が増加するにつれて, 等方性化学シフト値は小さくなっている。 Q_n ($n=0\sim 3$) および Q_0' と Q_2' の等方性化学シフト範囲についてはすでに明らかにされているが,^{8)~10)} Q_1' の範囲については未だ明らかにされていない。しかし上で述べたように, 架橋酸素数の増加とともに等方性化学シフト値が小さくなる傾向があるので, Q_1' の範囲は Q_0' と Q_2' の間にくるものと考えられる。従って, Q_1' の範囲を $-15\sim -30\text{ppm}$ と考えて考察を行った。この関係に基づいて, 本研究で測定した試料の ^{31}P NMR スペクトルピークの帰属を行った。

3・3 バインダー溶液の ^{31}P 静止 NMR スペクトル

Fig. 2 は, 5 種類のバインダー溶液の ^{31}P 静止 NMR スペクトルを示している。図中の数値は等方性化学シフト値を示している。一番上のスペクトルがリン酸 75% 水溶液のみのものであり, 下にいくにつれて重リン酸アルミニウム 50% 水溶液の割合が増大し, 一番下が重リン酸アルミニウム 50% 水溶液のみのスペクトルである。いずれもシャープなピークが得られており, 重リン酸アルミニウム溶液の割合が増大するにつれて, ピークが高磁場側 (右側) にシフトしていることが分かる。リン酸, 重リン酸アルミニウム溶液の等方性化学シフト値は $0.1, -7.8\text{ppm}$ であり, これらはそれぞれ $\text{O}=\text{P}(\text{O}-\text{H})_3$, $(\text{Al}-\text{O})_2-\text{P}(\text{O}-\text{H})_2$ 構造をしているので, それぞれ Q_0, Q_0' 構造に帰属できる。

混合溶液のピークはリン酸, 重リン酸アルミニウム溶液の間に出現している。このことは, バインダー溶液同士の混合だけではリン酸塩間での脱水縮合は起こらないことを示している。ピークの線幅は十分狭いので, 混合溶液のピークはリン酸, 重リン酸アルミニウムのそれぞれのピークが合成されてきたピークではなく, リン酸, 重リン酸アルミニウムが液中で十分に混ざり合って一本のシャープなピークになっていると考えられる。

Table 1 Isotropic chemical shift ranges of basic structures Q_n and Q_n' of PO_4 tetrahedra in phosphoric acid (H_3PO_4) and aluminum biphosphate ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$), respectively. Symbol n in Q_n and Q_n' denotes the number of bridging oxygen.

H_3PO_4		$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	
Q_n	δ (ppm)	Q_n'	δ / ppm
Q_0	+14 ~ -6 ⁶⁾	Q_0'	-15 ⁷⁾
Q_1	4 ~ -22 ⁶⁾	Q_1'	-15 ~ -30 *
Q_2	-16 ~ -27 ⁶⁾	Q_2'	-30 ~ -52 ^{7), 8)}
Q_3	-32 ~ -46 ⁶⁾		

* Estimated range as the isotropic chemical shift range between Q_0' and Q_2' . The isotropic chemical shift range of Q_1' has not been reported so far.

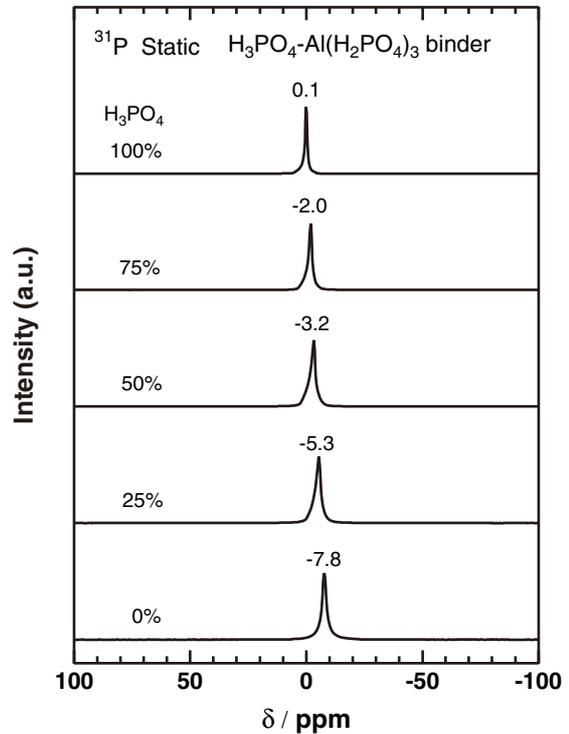


Fig. 2 ^{31}P static NMR spectra of five phosphate binders composed of mixed solutions of phosphoric acid and aluminum biphosphate.

3・4 パッチング材の ^{31}P MAS NMR スペクトル

Fig. 3 は SiO_2 原料のパッチング材の ^{31}P MAS NMR スペクトルを示している。左図が柔らかい練り土状のパッチング材, 右図が完全に硬化したパッチング材の ^{31}P MAS NMR スペクトルを示している。図中の数値はピーク位置, *印はスピニングサイドバンドを表している。一番上のスペクトルがリン酸 75% 水溶液のみのものであり, 下にいくにつれて重リン酸アルミニウム 50% 水溶液の割合が増大し, 一番下が重リン酸アルミニウム 50% 水溶液のみのスペクトルである。Table 1 に基づいて各ピークの帰属を行った。また, リン酸 75, 50, 25vol% のバインダー溶液の各ピークの帰属に関しては, Table 1 の他に各ピークの強度比, バインダー溶液の体積比, リン酸 100, 0vol% でのピーク位置も考慮した。その結果得られた各ピークに帰属できる PO_4 四面体の基本構造を図中に示した。

左図のピークは $0.1\sim -11.7\text{ppm}$ の範囲で現れており, Fig. 2 の等方性化学シフト値に近いことから, 水分をいくらか含む柔らかい練り土状のパッチング材中のリンは Q_0, Q_0' 構造に帰属でき, リン酸塩間の縮合は起こっていないと考えられる。

右図では, リン酸を 50 ~ 100vol% 含むバインダーで 0ppm 付近の鋭いピークと -13ppm 付近の小さいピークが現れた。リン酸を 25vol% 含むバインダーでは, -0.8ppm の鋭いピークの他に -15.8ppm と -31.1ppm にピークが出現した。また, 重リン酸アルミニウム溶液では -15.3ppm のブロードな 1 本のピークが得られた。

いずれのバインダー溶液でも, パッチング材の硬化とともに Q_0, Q_0' 構造のみから Q_1, Q_1' 構造が現れているの

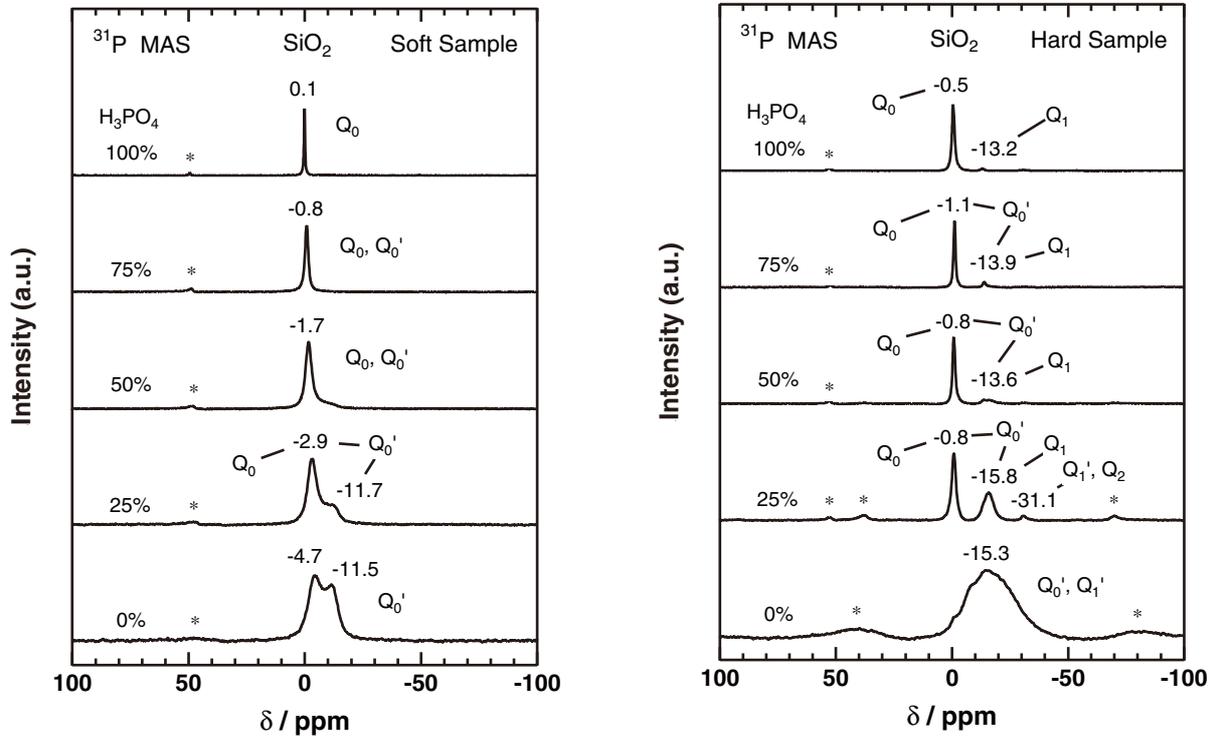


Fig. 3 ^{31}P MAS NMR spectra of soft (left) and hard (right) refractory patching materials made by SiO_2 . Asterisks denote spinning side bands.

で、パッチング材が硬化するにつれて、架橋酸素をもつリン原子の割合が増加していることが分かる。このことは、パッチング材の硬化により脱水縮合が起こっていることを示している。しかし硬化したパッチング材では、いずれもネットワーク形成能をもたない Q_0 、 Q_1 構造またはネットワーク形成能に乏しい Q_0' 構造が主であり、比較的高いネットワーク形成能をもつ Q_1' 、 Q_2 構造は少数であった。

Fig. 4 は電融アルミナ原料のパッチング材の ^{31}P MAS NMR スペクトルを示している。左図が柔らかい練り土状のパッチング材、右図が完全に硬化したパッチング材の ^{31}P MAS NMR スペクトルを示している。

左図のピークは $1.6 \sim -11.7\text{ppm}$ の範囲で現れているので、水分をいくらか含む柔らかい練り土状のパッチング材中のリンは Q_0 、 Q_0' 構造に帰属でき、 SiO_2 の場合と同様にリン酸塩間の縮合は起こっていないと考えられる。

右図では、リン酸を $50 \sim 100\text{vol}\%$ 含むバインダーで -16ppm 付近の鋭いピークが現れた。リン酸を $25\text{vol}\%$ 含むバインダーでは、 -15.9ppm と -21.3ppm にピークが出現した。また、重リン酸アルミニウム溶液では -18.6ppm のブロードな 1 本のピークが得られた。

いずれのバインダー溶液でも、 SiO_2 の場合と同様にパッチング材の硬化とともに Q_0 、 Q_0' 構造のみから Q_1 、 Q_1' 構造が現れた。従って、パッチング材の硬化により、架橋酸素をもつリン原子の割合が増加し、脱水縮合が起こったと考えられる。硬化したパッチング材のうち、リン酸を $0 \sim 25\text{vol}\%$ 含むバインダーでは、 Q_1' 構造が増加してきているが、いずれもネットワーク形成能をもたない Q_1 構造とネットワーク形成能に乏しい Q_0' 構造が主であった。

Fig. 3 と Fig. 4 の硬化した試料のスペクトル同士を比

較すると、リン酸を $25 \sim 100\text{vol}\%$ 含むバインダーでは、 SiO_2 原料の硬化したパッチング材で見られた 0ppm 付近の鋭いピークが、電融アルミナ原料の硬化したパッチング材では消えていた。また、 Q_1 、 Q_1' 、 Q_2 構造に帰属できる $-13 \sim -31\text{ppm}$ のピーク強度は、電融アルミナ原料の方が、 SiO_2 原料よりも高かった。 Q_0' 、 Q_1' 構造を含む重リン酸アルミニウム溶液のピーク位置は、電融アルミナ原料の方が、 SiO_2 原料よりも高磁場側（右側）にあった。以上の結果より、同じバインダー溶液における脱水縮合したリン原子の割合は、電融アルミナ原料の方が SiO_2 原料よりも高いといえる。

3・5 パッチング材の作業性(可塑性)の低下機構

パッチング材の ^{31}P MAS NMR 測定結果から、パッチング材の作業性（可塑性）の低下に伴う硬化によりリン酸塩の一部が脱水縮合していることを明らかにした。しかし、パッチング材中のリン原子はいずれもネットワークを形成しない Q_0 、 Q_1 構造とネットワーク形成能に乏しい Q_0' 構造が主であり、比較的高いネットワーク形成能をもつ Q_1' 、 Q_2 構造は少数であった。つまり、脱水縮合による P-O-P 連結によって形成されるネットワークの割合は小さいと考えられるので、リン酸塩の脱水縮合によるネットワーク化のみで硬化するとは考えにくい。しかし実際には硬化している。これは、パッチング材の硬化に影響を及ぼす別の原因が存在することを示唆している。

リン酸結晶¹⁾は無水和物のとき無色の結晶であり、非常に吸湿性が強い。この結晶は PO_4 四面体の OH 基同士がすべて水素結合で連結した層状構造を作っている。上で述べたように、無水の重リン酸アルミニウム結晶⁵⁾も PO_4 四面体と AlO_6 八面体とから成る直鎖間は P-OH 基間の水素結合で互いに連結した構造をしている。本研究

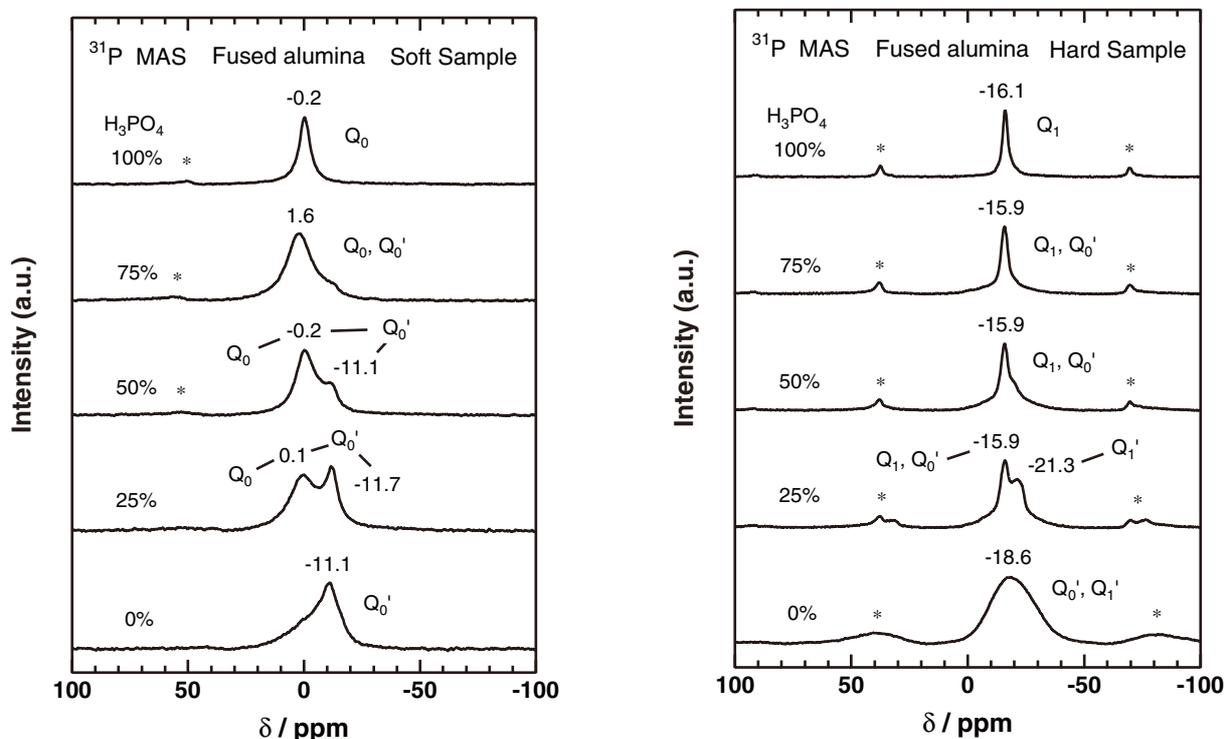


Fig. 4 ^{31}P MAS NMR spectra of soft (left) and hard (right) refractory patching materials made by fused alumina. Asterisks denote spinning side bands.

におけるパッチング材は上記のリン酸（塩）を使用しているため、無水状態では上の2つの結晶と類似の連結が存在すると考えられる。即ち、パッチング材中の水分の蒸発に伴うリン酸（塩）同士の水素結合による連結が生じると考えられる。

以上より、水分の減少によって引き起こされる水素結合と脱水縮合が、パッチング材の作業性（可塑性）の低下の原因と考えられる。

4 結 論

リン酸および重リン酸アルミニウム水溶液の混合溶液から成るバインダー溶液、 SiO_2 および電融アルミナ粉末とリン酸塩バインダーから作製したパッチング材の乾燥前、乾燥後の試料について ^{31}P 静止および MAS NMR 測定を行い、パッチング材中のリン原子の局所構造を明らかにすることでパッチング材の作業性（可塑性）の低下機構の解明を試みた結果、次の結論を得た。

(1) 硬化後の試料は硬化前の試料に比べて脱水縮合したリン原子の割合は多くなったが、ネットワークを作らない Q_0 , Q_1 構造とネットワーク形成能に乏しい Q_0' 構造が主であり、比較的高いネットワーク形成能をもつ Q_1' , Q_2 構造をもつリン原子は少数であった。

(2) 同じバインダーを用いた場合、原料の種類によって脱水縮合したリン原子の割合が変化し、電融アルミナ材質の方が SiO_2 材質よりも脱水縮合したリン原子の割合が多かった。

(3) パッチング材の作業性（可塑性）の低下の原因は、水分の減少によって引き起こされる水素結合によるリン酸塩間の連結ならびにリン酸（塩）同士の脱水縮合によるネットワークの形成と考えられる。

参 考 文 献

- 1) Haikibutsugakkai-Hen, "Haikibutsu handbook", pp.157-158 (1997) Ohmsha, Japan.
- 2) The Ceramic Society of Japan, "Handbook of ceramics" 2nd Edition, Ohyou, pp.844-846 (2002) Gihodoshuppan, Japan.
- 3) T. Taniguchi, "Aluminium phosphate bonded refractory specialities", Ceramics Japan, Vol.1, No.2, pp.66-71 (1966).
- 4) S. Nagahama and S. Yamamoto, "Aluminum-phosphate binders for refractories", Taikabutu, Vol.29, No.8, pp.412-425 (1977).
- 5) The Ceramic Society of Japan, "Handbook of ceramics" 2nd Edition, Ohyou, pp.44-47 (2002) Gihodoshuppan, Japan.
- 6) The Ceramic Society of Japan, "Handbook of ceramics" 2nd Edition, Ohyou, pp.784-788 (2002) Gihodoshuppan, Japan.
- 7) R. Kniep and M. Steffen, "Aluminium-tris (dihydrogenphosphat)", Angewandte Chemie, Vol.90, No.4, p.286 (1978).
- 8) M. W. G. Lockyer, D. Holland, A. P. Howes and R. Dupree, "Magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the structure of some $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses", Solid State Nuclear Magnetic Resonance, Vol.5, pp.23-34 (1995).
- 9) R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick and G. L. Turner, "Local structure of $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{NaPO}_3$ glasses: an NMR and XPS study", Journal of the American Ceramic Society, Vol.73, No.8, pp.2293-2300 (1990).
- 10) I. L. Mudrakovskii, V. P. Shmachkova, N. S. Kotsarenko and V. M. Mastikhin, " ^{31}P NMR study of I-IV group polycrystalline phosphates", Journal of the Physics and Chemistry of Solids, Vol.47, No.4, pp.335-339 (1986).
- 11) M. Nakahara, "Mukikagoubutu · sakutaiziten", pp.1056-1057 (1997) Koudansyasaienthifiku, Japan.