微粒シラスバルーンの特性

袖山研一・目 義雄*・神野好孝・浜石和人

鹿児島県工業技術センター素材開発部, 899-51 鹿児島県始良郡隼人町小田 1445-1

*金属材料技術研究所反応制御研究部, 305 つくば市千現 1-2-1

Properties of Fine Shirasuballoons

Kenichi SODEYAMA, Yoshio SAKKA*, Yoshitaka KAMINO and Kazuto HAMAISHI

Materials Division, Kagoshima Prefectural Institute of Industrial Technology, 1445-1, Oda, Hayato-cho, Aira-gun, Kagoshima 899-51

*Chemical Processing Division, National Research Institute for Metals, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

Hollow glass microspheres named Shirasuballoons have been produced from glassy volcanic fragment named as Shirasu or Hakudo. Finer Shirasuballoons are required to increase in physical and chemical properties of conventional Shirasuballoons and glass balloons. Fine Shirasuballoons of mean particle sizes under $20\text{ }\mu\text{m}$ and bulk densities under $0.5 (10^3\text{ kg/m}^3)$ were successfully prepared by rapid heating of milled powders using a fluidized bed furnace. Strengths, thermal stabilities and chemical durabilities of fine Shirasuballoons, conventional Shirasuballoons and glass balloons were measured under the same conditions. Strengths and chemical durabilities of fine and conventional Shirasuballoons were obviously superior to these of conventional glass balloons. Higher the particle density of fine Shirasuballoons tended to increase in the strength. Fine and conventional Shirasuballoons held their structure up to 800°C , approximately 200°C higher than the conventional glass balloons.

[Received June 3, 1996; Accepted September 19, 1996]

Key-words: Hollow glass microsphere, Microballoon, Shirasuballoons, Bulk density, Whiteness, Strength, Thermal stability, Chemical durability

1. 緒 言

軽量フィラーのなかでバルーンと呼ばれる微小中空球は、軽量・断熱性という優れた機能を持ち、等方性であるため、マトリックス材料に異方性を与えず、耐衝撃性を付与できる。成形加工時には、粘性抵抗を小さくし、流動性やハンドリング性に優れ、成形体の寸法安定性や切削加工性に優れるなどの特徴をもつ^{1),2)}。バルーンの使用は、海洋浮力材、耐圧軽量部材、塗料・パテ増量材、白色顔料代用、工業用爆薬、反応塔充填材、セメント系建築材料、紙粘土、熱硬化性・熱可塑性樹脂などであり、有機質よりもシラスバルーンやガラスバルーンなどの無機質のものが多く使用される^{1),3)}。

シラスバルーンは、シラスなどのガラス質火山砕屑物を焼成発泡させたもので、主成分はアルミノケイ酸塩ガラスからなる。シラスバルーンはガラスバルーンと比較して低価格であり、九州工業技術研究所で開発されて以来⁴⁾、1992年に国内で約1万2千トン/年生産されるまでになっている⁵⁾。

これらバルーンは、せん断力に対して弱いため、樹脂やセメントなどと混合したときに壊れやすいという欠点がある。この解決策として微細化による高強度化がある⁶⁾。この微細化により樹脂、特殊塗料、特殊接着剤、洗剤、化粧品、金属複合材など付加価値の高い新用途への展開が期待できる。

これまで九州工業技術研究所の水熱反応による風化表面層形成による方式⁷⁾と著者らのグループの急速加熱の方法^{8),9)}により平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、かさ密度 $0.5 (10^3\text{ kg/m}^3)$ 以下の微粒シラスバルーンの開発に成功している。しかしながら、微粒シラスバルーンの特性に関するデータはほとんど公表されていない³⁾。

今回は、微粒シラスバルーン及び市販のシラスバルーンとガラスバルーンの物性を同一の条件で比較した。その結果、微粒シラスバルーンが市販のシラスバルーン、ガラスバルーンよりも強度に優れ、市販のガラスバルーンよりも耐熱性と化学的耐久性に優れることが分かったので報告する。

2. 実験方法

微粒シラスバルーンは、加久藤シラス（清新産業製）、吉田シラス（柏原産業製）、中野白土（丸中白土製）、美瑛白土（美瑛白土工業製）のガラス質火山砕屑物を衝突板式JET気流粉碎分級装置（日本ニューマチック工業製、IDS-2型）によって粉碎後、北開試式砂媒体流動床炉を用いて急速加熱法により発泡させ合成したものである^{8),9)}。粉碎された原料粉体は、プロパンガスと空気の混合ガスとともに炉の下部から供給し、直径1mm程度のケイ砂により高温で流動化している流動床部分で1s以下で高温まで加熱される。そこで発泡した後、燃焼ガスとともに流動床から放出され、冷却されながらサイクロン又はバグフィルターに送られ、連続的に捕集される。最高加熱温度は $950\sim 1100^\circ\text{C}$ 、原料処理量約 1 kg/1h で、生ガス流速と温度分布から求めた最高温度到達時間は、 $0.05\sim 0.06\text{ s}$ 以下であった⁹⁾。

市販のシラスバルーンは、イデチ化成製ウィンライトを16種類、シラックスウ製SILAXを9種類、釧路石炭乾溜製シリカバルーンを6種類、三機化工建設製サンキライトを3種類、美瑛白土工業製タイセツバルーンを4種類、大建工業製DSRFを1種類、昭和化学工業製スーパーバルーンを2種類用いた。これらは、ガラス質火山砕屑物を選鉱選別し粒度調整後、主に媒体流動床炉により 1000°C 前後で焼成して製造されている。その特長は、低かさ比重、不燃性、高融点、低熱伝導率、低誘電率、無色、無害、有毒ガスの発生がない、低価格などである¹⁰⁾。

市販のガラスバルーンは、東海工業製CEL-STARを24種類（販売：旭硝子）、米国PQ社製Q-CELを2種類（販売：旭硝子）、米国スリーエム社製スコッチライトグラスバブルスを5種類（販売：住友スリーエム）、東芝バロティニー製、東芝中空ガラスビーズを1種類、米国W. R. Grace社製GLASS MICROBALLOONを1種類（販売：日本シリカ工業）を用いた。通常のガラスバルーンは、ガラス粉末を火炎中に投

入噴霧してつくられており、種類も多く、化学組成、製造方法もそれぞれ異なる^{1),2)}。

粉体特性としては、粒度分析、かさ密度、白色度、粒子密度、強度（体積減少率）、耐熱性、耐化学薬品性の測定を行った。シラスバルーンの粉体特性の測定法は、火山ケイ酸塩工業（VSI）研究会規格（案）¹¹⁾があるが、JISでの規定がない。また、微粒シラスバルーンは、非常に微細な粉体であり、既存の測定法では評価が困難な場合がある。そこで、今回は、同一の条件でこれらの物性を評価するために、下記の測定方法で行った。

粒度分析は、875 μm 以下の粒子から成る試料については、レーザー回折式粒度分析装置（Sympatec 社製、HELOS-RODOS、販売：日本レーザー）を用い、付属の気流分散装置又は水中分散装置を用いて乾式分散又は湿式分散して平均粒径を測定した。875 μm 以上の粒子を含む試料については、JISふるいにより分粒し、ふるい下累積分布から平均粒径を求めた。

かさ密度は、ホソカワミクロン製パウダーテスター PT-E 型と、付属の金属製カップ（内容積100 cm^3 ）を用いて、タップ高さ20 mm、タップ速度60回/min、タップ回数200回の条件で測定した。このかさ密度は、VSI 研究会の測定法に準じた¹¹⁾。

粒子密度は、湯浅アイオニクス製マルチピクノメーター MVP-1 型を用い、He ガス置換法により求めた供試体の体積とその重量から算出した。

白色度は、測色色差計（スガ試験機製、SM-4-2 型）を用いて測定し、次式により白色度（ W ）を算出した¹²⁾。

$$W = 100 - \{(100 - L)^2 + a^2 + b^2\}^{1/2}$$

ここで、 L はハンターの色差式における明度指数、 a 、 b は色座標である。

強度試験については、VSI 研究会の静水圧浮揚率の測定法

によると、呼び寸法32 μm の網ふるいを用いて水中で試料を固定し、8 MPa で60 s 以上加圧後、水浮揚物と水沈降物を分離、秤量して静水圧浮揚率を算出しているが¹¹⁾、微粒シラスバルーンの場合は、このふるいを通してしまうので、本実験では約100 g の試料をゴム袋にエタノールで分散して充填する方法（静水圧法と略す）及び乾式粉末充填する方法（乾式充填法）を用い、密封後、日機装製冷間等方圧プレス CL4-22-60 型を用いて10 MPa で10 min 保持し、その加圧前後の粒子密度から算出した体積減少率で強度を評価した。

耐熱性試験は、約100 g の試料をアドバンテック東洋製超高速昇温電気炉 KSH-2 型により15°C/60 s で昇温し、500～900°Cの温度範囲で大気中2h 保持後自然放冷した。その加熱前後の白色度とかさ密度を測定し耐熱性を評価した。更に加熱前後の試料表面を走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子製、JSM-840）により観察した。

耐化学薬品性については、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した pH 1～pH 13 の水溶液40 cm^3 に試料2.5 g を48h 浸せき後、汙過洗浄し、100°C、20h 乾燥後秤量して重量減少率を求めた。

3. 結果と考察

表1は、当所で合成した微粒シラスバルーンと市販のシラスバルーン40種類及び市販のガラスバルーン33種類の平均粒径とかさ密度の測定結果を製品別にまとめて示した。

表2は、強度試験、耐熱性試験、耐化学薬品性試験に用いた微粒シラスバルーン11種類、市販のシラスバルーン2種類、市販のガラスバルーン2種類の平均粒径、かさ密度、粒子密度の測定結果を示した。図1に全試料の平均粒径とかさ密度の関係を示した。図中のサンプル記号は表1及び表2と対応している。

Table 1. Physical Properties of Fine Shirasuballoons, Conventional Shirasuballoons and Conventional Glass Balloons

Sample No.	Name of products and maker (selling agency)	Mean particle size μm	Bulk density 10^3 kg/m^3
A	Fine Shirasuballoons Kagoshima Prefectural Institute of Industrial Technology	5.9 ~ 15.9	0.23 ~ 0.48
B	WINLITE Idichi kasei Co.,Ltd.	36.1 ~ 873.0	0.15 ~ 0.38
C	SILAX Silax Co.,Ltd.	30.4 ~ 1395.0	0.13 ~ 0.41
D	SILICA BALLOONS Kushiro sekitan kanryu Co.,Ltd.	20.4 ~ 202.5	0.13 ~ 0.26
E	SANKILITE Sanki kako kensetsu Co.,Ltd.	24.6 ~ 116.0	0.25 ~ 0.46
F	TAISETSU BALLOONS Biei hakudo kogyo Co.,Ltd.	21.5 ~ 61.5	0.27 ~ 0.32
G	SUPER BALLOONS Showa kagaku kogyo Co.,Ltd.	11.2 ~ 30.5	0.47 ~ 0.48
H	DSRF Daiken kogyo Co.,Ltd.	140.9	0.08
I	CEL-STAR (Asahi Glass Co.,Ltd.) Tokai kogyo Co.,Ltd.	34.3 ~ 50.0	0.16 ~ 0.47
J	Q-CEL (Asahi Glass Co.,Ltd.) PQ Co.,Ltd.	43.0 ~ 59.1	0.11 ~ 0.24
K	Scotchlite™ Glass Bubbles (Sumitomo 3M Co.,Ltd.) 3M Co.,Ltd.	26.4 ~ 45.8	0.13 ~ 0.40
L	TOSHIBA HOLLOW SPHERE HSC-110 Toshiba ballotini Co.,Ltd.	9.4	0.60
M	GLASS MICROBALLOON (Nihon Silica kogyo Co.,Ltd.) W.R.Grace Co.,Ltd.	45.9	0.22

Table 2. Physical Properties of Fine Shirasuballoons, Conventional Shirasuballoons and conventional glass balloons

Sample No.	Name of products	Mean particle size μm	Bulk density 10^3 kg/m^3	Particle density 10^3 kg/m^3
1	FSb-Yoshida Shirasu	15.9	0.27	1.32
2	FSb-Yoshida Shirasu	15.1	0.30	1.24
3	FSb-Yoshida Shirasu	10.6	0.34	1.52
4	FSb-Yoshida Shirasu	13.8	0.36	1.17
5	FSb-Yoshida Shirasu	11.5	0.39	1.36
6	FSb-Kakuto Shirasu	13.3	0.48	1.67
7	FSb-Kakuto Shirasu	13.0	0.47	1.59
8	FSb-Nakano Hakudo	13.3	0.41	1.69
9	FSb-Nakano Hakudo	15.3	0.48	1.90
10	FSb-Biei Hakudo	8.8	0.39	1.54
11	FSb-Biei Hakudo	7.4	0.39	1.51
12	SILAX PB-33	47.7	0.32	0.98
13	SANKILITE YO4	24.6	0.46	1.04
14	CEL-STAR Z-39	50.0	0.24	0.37
15	CEL-STAR PZ-6000	34.7	0.43	0.66

Fig. 1. Relationship between bulk densities and mean particle sizes of fine Shirasuballoons, conventional Shirasuballoons and conventional glass balloons, where closed marks indicate testing samples.

合成した微粒シラスバルーンは平均粒径 $5.9\sim 15.9 \mu\text{m}$, かさ密度 $0.23\sim 0.48 (10^3 \text{ kg/m}^3)$ の範囲, 市販のシラスバルーン

は平均粒径 $11.2\sim 1395.0 \mu\text{m}$, かさ密度 $0.08\sim 0.48 (10^3 \text{ kg/m}^3)$ の範囲, 市販のガラスバルーンは平均粒径 $9.4\sim 59.1 \mu\text{m}$, かさ密度 $0.11\sim 0.60 (10^3 \text{ kg/m}^3)$ の範囲に分布している. シラスバルーンはガラスバルーンに比べて広い粒度範囲の製品が存在している.

微粒シラスバルーンは, 原料のガラス質火山碎屑物の粉碎物を急速加熱して発泡させて合成するが, その発泡源は, 原料に含まれる水分であり, この水含有量が発泡性と相関性がある⁹⁾. かさ密度の分布は, 原料により水含有量が異なることや焼成温度が大きく影響する^{8),9)}. シラスバルーンの広い粒度範囲は, ふるい分けした粒度の異なる原料を用いていることが大きな要因であると考えられる.

表2の強度試験, 耐熱性試験, 耐化学薬品性試験に用いた微粒シラスバルーンは, 吉田シラス, 加久藤シラス, 中野白土, 美瑛白土から合成した. シラスバルーンはシラックスウ製のSILAX PB-33, 三機化工建設製のサンキライト YO4, ガラスバルーンは旭硝子製のCEL-STAR Z-39と射出成形用のCEL-STAR PZ-6000を用いた. 表3には, バルーンの主な組成の例^{2),3)}を示す. 合成した微粒シラスバルーンの組成は, 基本的にシラスバルーンと同等である. シラスバルーンは, アルミナ成分を13~14%含有しているアルミノケイ酸塩ガラスか

Table 3. Chemical Compositions of Fine Shirasuballoons, Conventional Shirasuballoons and Conventional Glass Balloons

	fine Shirasuballoons	Shirasuballoons	glass balloons
SiO ₂	73~76	70~77	58~75
Al ₂ O ₃	13~14	13~14	0~3
B ₂ O ₃	—	—	11~25
K ₂ O	3.3~4.7	6~7	0~3
Na ₂ O	1.8~3.7		3~12.5
CaO	1.1~1.7		5~15
MgO	0.1~0.4		0~3
Fe ₂ O ₃	1.6~1.8	2~3	—
TiO ₂	0.1~0.3	—	—
ZnO	—	—	0~3
P ₂ O ₅	—	—	0~3
SO ₃	—	—	0.05~1
Ig.loss	0.9~1.5	—	—

らなる。

バルーンの用途として樹脂との複合を考慮した場合、射出成形又は押出し成形が可能である必要がある。押出し成形機の場合は数 MPa で押出し可能であるので¹⁰⁾、バルーンの強度試験としては、静水圧10 MPa で10 min 保持後の体積減少率を測定した。体積減少率は次の式で算出した。

$$\text{体積減少率}(\%) = (1 - (\text{破壊前粒子密度} / \text{破壊後粒子密度})) \times 100$$

強度試験としては、微粒シラスバルーン2~11, シラスバルーン12, 13, ガラスバルーン14, 15を用いた。図2に乾式充填法で加圧前後の微粒シラスバルーン5, シラスバルーン12, ガラスバルーン14の電子顕微鏡写真を示す。加圧後には、ガ

ラスバルーンは、破碎し粉々になっているが、微粒シラスバルーンは、原形を多くとどめていることが分かる。

体積減少率と破壊前の平均粒径について静水圧法と乾式充填法で行った結果を図3に示す。加圧方法の違いで、体積減少率に大きな差があり、乾式充填法の方が体積減少率が大きくなっている。これは、静水圧法の等方加圧に対して、乾式充填法では粒子同士の点接触部分の荷重集中と剪断力が大きく働いているためと考えられる。実用上の複合化においては、強い剪断力が働く場合が多いので、乾式充填法での強度評価は、複合化の目安になると考えられる。

体積減少率と破壊前の粒子密度について静水圧法と乾式充填法で行った結果を図4に示す。10 MPa 程度の静水圧法での体

Fig. 2. SEM micrographs of the hollow microspheres before and after pressuring at 10 MPa for 10 min; (a) fine Shirasuballoons, (b) conventional Shirasuballoons and (c) conventional glass balloons.

Fig. 3. Relationship between volume losses and mean particle sizes of fine Shirasuballoons, conventional Shirasuballoons and conventional glass balloons. Volume loss, which is a measure of the strength of the hollow microspheres, is determined by the following equation as $(1 - (\text{particle density before testing} / \text{particle density after testing})) \times 100$.

Fig. 4. Relationship between volume losses and particle densities of fine Shirasuballoons, conventional Shirasuballoons and conventional glass balloons. Volume loss, which is a measure of the strength of the hollow microspheres, is determined by the following equation as $(1 - (\text{particle density before testing} / \text{particle density after testing})) \times 100$.

積減少率は粒子密度との相関性は低い、乾式充填法での体積減少率は、粒子密度と高い相関性が認められた。図3と比較して、乾式充填法での体積減少率は、平均粒径よりも粒子密度と高い相関性を示した。また、微粒シラスバルーンは、ほかのバルーンよりも体積減少率が小さく、その中でも粒子密度の大きいものほど破壊され難い傾向を示した。したがって、平均粒径20 μm 以下の微粒シラスバルーンは、粒子密度がほかのバルーンより大きいことから、相対的に高強度を示すことが分かった。

耐熱性試験には、微粒シラスバルーン1、シラスバルーン12、ガラスバルーン14を用いた。図5に、大気中で2h加熱後の白色度の変化を示した。バルーンは、塗料、プラスチック、化粧品など目に触れる製品に用いられる場合、より白色度の高いものが適しており、熱による退色性もバルーンの品質の一つと考えられる。微粒シラスバルーン及びシラスバルーンは

600°C以上で徐々に白色度が低下しているが、これは原料に含まれる鉄分が酸化着色するためと考えられる¹³⁾。図6には、所定の温度で大気中2h加熱後のかさ密度の変化を示す。微粒シラスバルーン及びシラスバルーンは900°Cにおいて、ガラスバルーンは700°Cにおいてかさ密度が急激に増加している。図7には、800°C、900°C加熱後の微粒シラスバルーン、シラスバルーン及び700°C、800°C加熱後のガラスバルーンの電子顕微鏡写真を示す。ガラスバルーンは、800°Cで融着によるバルーン形態の変化が観察されるが、微粒シラスバルーン及びシラスバルーンは800°Cでも形態は変わらず、900°Cでも顕著な形態の変化は認められない。しかし、前述したようにかさ密度は900°Cで急激に増加している。これらの結果は、かさ密度の変化が耐熱性の有効な指標になることを示している。加熱によるかさ密度の変化から微粒シラスバルーン及びシラスバルーンは、ガラスバルーンに比べて200°Cほど耐熱性が高いという

Fig. 5. Whitenesses of fine Shirasuballoons, conventional Shirasuballoons and conventional glass balloons after heating at fixed temperatures for 2h in air.

Fig. 6. Bulk densities of fine Shirasuballoons, conventional Shirasuballoons and conventional glass balloons after heating at fixed temperatures for 2h in air.

at 800 °C

at 800 °C

at 700 °C

at 900 °C

at 900 °C

at 800 °C

(a) fine Shirasuballoons

(b) Shirasuballoons

(c) glass balloons

Fig. 7. SEM micrographs after heating at fixed temperatures for 2h in air; (a) fine Shirasuballoons, (b) conventional Shirasuballoons and (c) conventional glass balloons.

Fig. 8. Relationship between weight losses and initial pH of fine Shirasuballoons, conventional Shirasuballoons and conventional glass balloons.

ことができる。

耐化学薬品性には、微粒シラスバルーン1, シラスバルーン12, ガラスバルーン14を用いた。図8に、その重量減少率と浸せき前のpHを示す。測定したガラスバルーンは、ホウ酸や溶解成分を多く含むため耐酸、耐アルカリ性に劣っており、pH1で5%以上の重量減少を示した。微粒シラスバルーン及びシラスバルーンは、アルミナ成分を含むアルミノケイ酸塩ガラスからなるので、重量減少率が1.1%以下であり、ガラスバルーンより耐化学薬品性に優れている。浸せき後のpHの変化を測定した結果、ガラスバルーン、微粒シラスバルーン、シラスバルーンの順で、pHの変化量が大きくなっており、重量減少率と同じ傾向を示した。微粒シラスバルーンがシラスバルーンより、わずかに重量減少率が大きいのは、微粒シラスバルーンの比表面積 ($7700 \text{ m}^2/\text{kg}$) がシラスバルーンの比表面積 ($3700 \text{ m}^2/\text{kg}$) より大きいためであると考えられる。

4. 結 論

微粒シラスバルーン、市販のシラスバルーン及び市販のガラスバルーンについて、強度、耐熱性、耐化学薬品性の検討を行い、以下の結果を得た。

(1) 微粒シラスバルーン、シラスバルーン及びガラスバルーンの強度は、平均粒径よりも粒子密度と相関性が高い。

(2) 微粒シラスバルーンは、シラスバルーンやガラスバルーンに比べて、粒子密度が大きく、相対的に高強度を示した。

(3) 微粒シラスバルーン及びシラスバルーンは、大気中での耐熱性試験の結果、 800°C まで室温と同程度の軽さを保持しており、ガラスバルーンに比べて約 200°C 耐熱性が高いことが分かった。

(4) 微粒シラスバルーン及びシラスバルーンは、pH1～pH13の水溶液での48h浸漬実験において、重量減少率が1.1%以下であり、ガラスバルーンより耐化学薬品性に優れていた。

謝 辞 本研究を遂行するに当たり、(株)シラックスウの関博光氏には、有益なご指導、ご助言を頂いた。微粒シラスバルーン原料は、清新産業(株)、柏原産業、丸中白土(株)、美瑛白土工業(株)に提供して頂きました。大建工業(株)にはシラスバルーンを提供して頂きました。ここに、心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) 相馬 勲, 工業材料, **42**, 102-11 (1994).
- 2) フィラー研究会編, “機能性フィラーの最新技術”, シーエムシー (1990) pp. 218-29.
- 3) フィラー研究会編, “フィラー活用事典”, 大成社 (1994) pp. 163-65.
- 4) 木村邦夫, 陣内和彦, 諫山幸夫, 窯協, **80**, 84-91 (1972).
- 5) (財)日本産業技術振興協会編, シラスバルーンの市場動向調査報告書, (財)日本産業技術振興協会 (1994) pp. 3-52. にその後の調査を追加.
- 6) 西元研了, プラスチック成形加工学会第3回秋季大会成形加工シンポジウム'95講演要旨集 (1995) pp. 157-60.
- 7) 木村邦夫, 陣内和彦, 立山 博, セラミックス論文誌, **99**, 1240-44 (1991).
- 8) 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 関 博光, 粉体粉末冶金協会誌, **42**, 1128-35 (1995).
- 9) 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 田畑一郎, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 963-68 (1996).
- 10) 材料技術研究協会編, “複合材料と界面”, 総合技術出版 (1986) pp. 186-96.
- 11) VSI研究会編, “新時代を築く火山噴出物”, リアライズ社 (1995) pp. 270-75.
- 12) 日本セラミックス協会編, “セラミック工学ハンドブック”, 技報堂出版 (1989) pp. 1418.
- 13) 袖山研一, 目 義雄, 神野好孝, 未発表データ.