論文

単一液滴の乾燥過程と噴霧熱分解法による酸化物微粒子の生成機構の解析

劉 天泉・桜井 修・加藤 誠軌・水谷 惟恭

(東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Analysis of Drying Process of a Single Droplet and the Formation Mechanism of Oxide Fine Particles by Spray Pyrolysis

Tian-quan LIU, Osamu SAKURAI, Masanori KATO and Nobuyasu MIZUTANI

(Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology,)
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152

The formation mechanism of solid particles derived from droplets by spray pyrolysis was studied. A droplet of zinc nitrate aqueous or methanol solution weighing 1 to 3 mg was set on the tip of a 0.1 mm ϕ Pt wire. This droplet was dried in a furnace at a desired temperature. Decreases in weight and diameter of the droplet by evaporation of solvent were measured with a balance and a camera system. The (droplet weight)^{2/3} vs. time curve was divided into two parts: a straight portion in the first stage (part 1) and a curved one in the following stage (part 2). The critical particle size, which corresponds to the formation of hard shell on the surface of the droplet, was estimated from the droplet weight at the joint of part 1 and part 2. This critical particle size was sensitive to the drying temperature and increased when the drying temperature increased. This relationship was also confirmed in a spray pyrolysis process. For constant drying temperature, the porosity of the particles was constant even the initial concentration of droplets changed, and the particle size changed with 1/3 power of the initial concentration.

[Received July 14, 1989; Accepted October 3, 1989]

Key-words: Single droplet, Spray pyrolysis, Oxide fine particles, Drying process

1. 緒 言

噴霧熱分解法による粉末の合成法は、無機又は有機物原料を水や有機溶媒に溶かした溶液を噴霧して微小な液滴とし、これを加熱して溶媒を除去したのち、溶質を熱分解して目的の酸化物微粒子を得る方法である。

噴霧熱分解法を用いて酸化物微粒子を合成した研究は多いが、生成機構に関する研究はほとんどない。合成に関する研究の多くも原料の種類、濃度、液滴径、加熱速度などの合成パラメーターと生成粒子との関係を調べたものである。例えば、加藤ら^{1),2)}はデルタ式噴霧器と二重管式噴霧器を用いて、Zn-フェライトや酸化鉄を合成し、溶質濃度が粒径に大きく影響することを指摘した。また、溶液から固相が直接析出する場合には、加熱速度が小さい場合のみ粒子は球状であるが、一度融液を経て酸化物に分解する場合には、加熱速度を大きくしても球状を保ちやすいなどの結果を得た。神崎ら³⁾は合成したスピネル微粒子(数 μm から十数 μm オーダー)に樹脂を含ませた後に研磨して粒子の内部を観察し、溶媒中の水とエタノールの割合と内部構造の関係を調べた。ま

た、Gardner ら⁴⁾は原料塩の熱分解特性と合成した粒子の形状との関連を調べた。更に、著者ら^{5),6)}は金属アルコキシドのアルコール溶液を使って、種々の温度で酸化物微粒子を合成し、原料調製法と合成温度が微粒子の内部構造や組成分布に及ぼす影響について検討した。

一方、化学工学の分野では固体の乾燥や液滴の蒸発と乾燥等に関して多くの研究や理論解析^{7),8)}が行われている。Charlesworth と Marshall⁹⁾は溶質を含む単一液滴を用いて蒸発による乾燥時間を測定した。彼らは蒸発速度式から固相が析出して液滴の表面を完全に覆うまでの時間を見積もり、その値は溶媒の沸点以下の温度で乾燥を行った場合には実験結果とよく一致した。しかし、沸点より高い温度の場合には実験の誤差が大きくなり、液滴の乾燥時間を正確に見積もることができなかったと報告している。

本研究では、ファインセラミックス原料粉の合成プロセスに化学工学的な研究手法を応用してモデル実験を行い、単一液滴内での溶媒の蒸発や溶質の拡散と析出について熱天秤やカメラ撮影の手法を用いて研究し、噴霧熱

分解法における乾燥段階の生成機構の解明を試みた。更に、超音波噴霧熱分解法による均一な粒径を持つ酸化物球状粒子の合成における乾燥温度や噴霧原料溶液の濃度と生成固体粒子との関係をモデル実験と対比させて考察した。

2. 実験方法

2.1 単一液滴の乾燥曲線の測定

図1に単一液滴の乾燥過程を測定する装置の模式図を示す。天秤につり下げた白金線の先端に液滴を保持し、加熱して液滴を蒸発させ、蒸発過程の重量変化を天秤によって測定した。また液滴の大きさの変化をカメラによって測定した。保持した白金線の影響をできるだけ小さくするため、0.1 mm ϕ の細い白金線を用いた。更に、より大きな液滴を保持させるために、白金線の先端をバーナーで溶かして、約0.4 mm ϕ の小さい白金球を作った。加熱炉は直径35 mm ϕ のガラス管の外側にパイロマックス線を巻いて作り、内部の様子が観察できるようにした。温度は加熱炉内に設置した熱電対によって測定した。

本研究では水とメタノールのそれぞれに硝酸亜鉛を溶解したものを原料溶液とした。白金線の先端に所定の濃度の溶液を注射器でおよそ1~3 mm ϕ の液滴になるように付け、所定の温度になった加熱炉を素早く持ち上げて熱天秤による重量変化測定を始めた。一方、液滴が乾燥していく過程を、所定の時間ごとにカメラで撮影した。

2.2 超音波噴霧熱分解法による酸化物微粒子の合成

硝酸亜鉛を溶媒のメタノールに溶かした原料溶液を超音波噴霧器⁹⁾で微小液滴にし、キャリアガスとともに乾燥炉を経て熱分解炉に運んだ。本研究では主に乾燥炉の温度と原料溶液の濃度を変えて合成を行った。熱分解反

応によって炉内の温度が変化する恐れがあるので、熱分解炉の温度を熱電対によって常時監視し、温度を一定に保った。

合成した酸化亜鉛微粒子の形や粒径の測定は、粒子をイソプロピルアルコール中で超音波を用いて分散して、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子 JSM-T 200) を用いて行った。また、合成した微粒子の内部構造は粒子をミクロトームで切断し、同じく SEM によって観察した。

3. 結果と考察

3.1 単一液滴の乾燥

液滴の乾燥は基本的に2段階に分けることができる。溶媒が十分に多いときは、蒸発が進行して溶質濃度が増加しても乾燥速度が一定である。この期間は恒率乾燥期間¹⁰⁾と呼ばれる。乾燥の後期になると、溶媒の蒸発とともに乾燥速度が減少するようになる。この期間は減率乾燥期間と呼ばれる。恒率乾燥期間では蒸発により液滴の直径が減少し、液滴の直径の2乗の減少速度は液滴がほぼ平衡温度に達するまでの短時間を除き一定である¹¹⁾。すなわち、

$$\chi \equiv -d(X^3)/d\theta \quad (1)$$

ここで、 χ は蒸発定数、 X は液滴の直径、 θ は乾燥時間である。この式を積分し、 $\theta=0$ のとき $X=X_0$ の境界条件を用いて、次式が得られる。

$$X^3 = X_0^3 - \chi\theta \quad (2)$$

また、最初の液滴の重量を W_0 、密度を ρ_L とすると、重量減少量 ΔW は

$$\begin{aligned} \Delta W &= W_0 - 1/6 \pi \rho_L X^3 \\ &= W_0 - 1/6 \pi \rho_L (x_0^3 - \chi\theta)^{3/2} \text{ より,} \\ (W_0 - \Delta W)^{2/3} &= (\pi \rho_L / 6)^{2/3} (x_0^3 - \chi\theta) \end{aligned} \quad (3)$$

つまり、恒率乾燥期間では $(W_0 - \Delta W)^{2/3}$ は時間 θ と直線関係にあることが分かる。一方、一般には溶媒の蒸発速度の方が液滴内の溶質の拡散速度よりはるかに大きいので、乾燥が進むにしたがって、液滴の表面の溶質濃度が内部のそれよりも高くなる。表面溶質濃度が溶質の飽和濃度より高くなったとき、表面に溶質が析出して、溶質の殻をつくる。このような状態になると表面における溶媒の濃度が急速に減少するので、液滴の乾燥速度が減少し、(3)式が成り立たなくなる。この時間を θ_c とし、このときまでの重量減少量 ΔW_c を測定すると(4)と(5)式より液滴の濃度 C_c (平均飽和濃度と呼ぶ)と最終粒径 X_c を見積もることができる。

$$C_c = C_0 W_0 / (W_0 - \Delta W_c) \quad (4)$$

$$\frac{X_c}{X_0} = \left\{ \frac{C_0 [\rho_{sv} + C_0 (\rho_{zn} - \rho_{sv})]}{C_c [\rho_{sv} + C_c (\rho_{zn} - \rho_{sv})]} \right\}^{1/3} \quad (5)$$

ここで、 ρ_{sv} は溶媒の密度で、 ρ_{zn} は溶質の硝酸亜鉛の密度である。 $(W_0 - \Delta W)^{2/3}$ と時間との関係をプロットし、直線からはずれる点より θ_c を見積もって粒径を求める

Fig. 1. Schematic diagram of single droplet drying apparatus.

Fig. 2. Drying curves of aqueous and methanol solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ with different drying temperature.

ことを試みた。

図2は溶媒が水の場合とメタノールの場合の液滴の蒸発曲線の温度依存性を示している。硝酸亜鉛の濃度はいずれの場合も 0.17 mol/l である。蒸発速度は温度が高くなるほど大きく、また溶媒が水よりメタノールの方が大きくなった。一方、乾燥の後期 ($\theta > \theta_c$) において曲線の傾きが急に減少した。この傾きの変化は液滴の表面に溶質が析出し、溶質の殻が形成されたために蒸発速度が遅くなったためと考えられる。大部分の無機塩の溶液の液滴の乾燥過程では溶質の殻が完成するとその後の液滴の径は変化しなくなる。よって、このときの液滴の重量 ($W_0 - \Delta W$) を蒸発曲線から見積もることができれば、乾燥粒子の最終粒径 (X_c) を見積もることができる。

本研究では白金線による影響をできるだけ小さくするために、 $0.1 \text{ mm } \phi$ の白金線を使用した。白金線の先端に保持できる液滴の重さはメタノールの場合には 2 mg 以下で、水の場合には約 4 mg でしかない。恒率乾燥期間の後期になると、液滴が更に小さくなるので、液滴の蒸発に及ぼす白金線の先端の影響の増大などが考えられ、重量変化や液滴径を精度よく測定することも困難になってくる。図2は実際の噴霧実験に用いている濃度とほぼ同程度の濃度を持つ溶液を白金線につけて測定した結果である。濃度が低い場合には生成する液滴の殻の厚さが非常に薄くなったり、殻の生成が始まる時の液滴径が白金球のそれとほぼ同程度になったりするので、殻生成に対応する変曲点 θ_c を正確に見積もることが非常に困難になる。白金線の影響を相対的に小さく抑え、変曲点付近の液滴の重量と半径をある程度大きくするために、解析には液滴の初期濃度を図2の場合よりも高くして測定を行った。液滴の初期濃度を高くすることで変曲点付近でも測定可能な液滴の重量と液滴径が保たれたが、白金球が依然として液滴内に含まれているため、実測した液滴径は白金球の体積を含めたものになる。液滴の初期の直径が 1.5 mm から 3 mm では、変曲点付近の液滴径はその初期のその半分以下になるが、少なくと

Fig. 3. $(W_0 - \Delta W)^{2/3} - \theta$ curves and $X - \theta$ curves of aqueous solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($T = 84^\circ\text{C}$).

Fig. 4. $(W_0 - \Delta W)^{2/3} - \theta$ curves and $X - \theta$ curves of methanol solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($T = 84^\circ\text{C}$).

も白金球の直径 (0.4 mm) の2倍程度あるので、白金球の存在による液滴の表面積の増加は θ_c においておよそ8%で、蒸発速度に及ぼす影響は少ないと考えられる。熱天秤によって測定した $(W_0 - \Delta W)^{2/3} - \theta$ 曲線から見積もった θ_c は溶質の殻が液滴の表面にできる時間であるので、重量減少曲線から C_c を見積もり、 C_c を用いて計算した乾燥粒子の最終粒径に対する白金線の影響は小さいと考えられる。

図3と図4は、溶媒がそれぞれ水とメタノールで乾燥温度が 84°C のとき、初期濃度が 0.67 mol/l と 1.75 mol/l の液滴の蒸発曲線である。縦軸に $(W_0 - \Delta W)^{2/3}$ を取ってプロットすると、乾燥プロセスの前半の恒率乾燥期間では $(W_0 - \Delta W)^{2/3}$ と時間 θ が直線関係にあることが分かる。この直線部分に図上で直線を引き、直線からはずれる点を求めた。この直線からはずれる点を θ_c とし、この点に対する $(W_0 - \Delta W)^{2/3}$ の値から ΔW 、すなわち ΔW_c を見積もった。

メタノールの場合には乾燥温度を 77°C , 84°C , 106°C とし、水の場合には 77°C , 84°C , 107°C , 150°C とし、上で示した方法と同様に ΔW_c を見積もった。このように見積もった ΔW_c の誤差は次

Table 1. Estimated C_c from the drying curves of aqueous solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at different temperatures.

T / °C	77	84	107	150
$C_0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0.67			
W_0 / mg	3.3	3.4	2.8	2.7
$(W_0 - W_c)^{2/3}$	0.7	0.8	0.8	1.0
$C_c / \text{wt}\%$	51	46	39	29
$C_0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1.75			
W_0 / mg	2.5	2.2	3.6	2.7
$(W_0 - W_c)^{2/3}$	1.2	1.1	1.8	1.6
$C_c / \text{wt}\%$	41	38	33	28

Table 2. Estimated C_c from the drying curves of methanol solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ at different temperatures.

T / °C	77	84	106
$C_0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0.67		
W_0 / mg	1.2	0.5	1.0
$(W_0 - \Delta W_c)^{2/3}$	0.7	0.4	0.7
$C_c / \text{wt}\%$	29	28	22
$C_0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1.75		
W_0 / mg	1.6	1.2	0.9
$(W_0 - \Delta W_c)^{2/3}$	1.0	0.8	0.8
$C_c / \text{wt}\%$	40	38	32

のいくつかのものによると考えられる。

- ①測定中の温度変化や熱対流による熱天秤の誤差、
- ②図3, 4で直線を引き、 $(\theta_c, \Delta W_c)$ を決めるときに生じる誤差。

熱対流によって見掛け上の重量が変化するため、熱天秤の測定値は一定とならず、真の値の前後に変化する。この変化幅は温度が高いほど大きくなるが、およそ0.1 mgである。②のように直線からはずれる点を図上で求めるときに誤差が生じる。図3の溶媒が水の場合には θ_c のばらつきが ± 15 sとして計算すると ΔW_c の誤差はおよそ0.03 mgである。同様に図4の溶媒がメタノールの場合には θ_c のばらつきが ± 5 sとして計算すると ΔW_c はおよそ0.01 mgである。これらのことと熱天秤の精度が0.1 mgであることを併せて考えると W の精度は小数点以下1けたで、 C_c の精度は C_0 より1けた悪くなると考えられる。

一方、熱天秤による重量減少の測定と同時にカメラを用いて液滴の大きさを測定し、その結果を図3, 4に併せてプロットした。重量と粒径の曲線は形が類似しているが、図3, 4のいずれの場合においても $(W_0 -$

Fig. 5. Dependence of C_c on drying temperature in both cases of aqueous and methanol solutions of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

$\Delta W)^{2/3} - \theta$ 曲線から見積もった θ_c はカメラによる粒径がほぼ変化しなくなった時間 θ より小さかった。これは $(W_0 - \Delta W)^{2/3} - \theta$ 曲線から求めた θ は殻が生成し始めた時刻で、実際には殻がある厚さになるのにある程度の時間が必要である。粒径と重量測定から求めた θ が異なるのはこのようなことに起因すると思われる。ここで上述の式を適用するには液滴の表面に溶質の殻が生成し始めた時点での径を求める必要があるので、 $(W_0 - \Delta W)^{2/3} - \theta$ 曲線から見積もった θ_c を使って ΔW_c を見積もり、(4)式によって液滴の平均飽和濃度を計算し、表1と表2にまとめた。

図5はメタノールと水の各場合の乾燥温度と(4)式から見積もった平均飽和濃度の関係をプロットしたものである。いずれの場合も温度が高くなるにつれて平均飽和濃度がほぼ直線的に低くなるのが分かった。また、平均飽和濃度の減少勾配は水よりもメタノールの方がやや大きい。これは温度が高くなるにつれてメタノールの蒸発速度の増加率が水より大きくなるため、飽和濃度の減少勾配もメタノールの方がより大きくなったものと考えられる。

見積もった C_c を用いて(5)式によって粒径を計算することができる。この式から C_c が大きいかほど X_c が小さいことが分かる。つまり、液滴の直径と初期濃度が等しいならば、より高温で加熱するほど最終粒径が大きくなる。

本研究では、乾燥過程において液滴から溶質が析出して殻をつくり、殻が完成すると粒径が一定になると考えている。硝酸亜鉛は45°C以上の温度で自分が持っている結晶水に溶けるので、測定温度範囲では溶質の殻がこのような硝酸亜鉛の融液からできている。図6は図4中の $\theta = 0$, $\theta = 72$ s, $\theta = 420$ sで撮影した液滴の写真である。 $\theta = 72$ sから液滴径が変わらなくなったが、この点に対応する液滴の写真(図6(b))では液滴の表面に硝酸亜鉛の融液ができたため、固相殻はみられない。更に

Fig. 6. Photographs of the droplet dried at 84°C. ($C_0=1.75$ mol/l, solvent: CH_3OH)

(a) $t=0$, (b) $t=72$ s, (c) $t=420$ s

Fig. 7. SEM photographs of ZnO particles derived from methanol solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. ($C_0=0.10$ mol/l, $T_a=200^\circ\text{C}$)

(a) ZnO particles, (b) Microtomed

時間をかけて乾燥すると図 6(c) ($t=420$ s) のように結晶水が徐々に蒸発し、硝酸亜鉛の固相が晶出した。 t_0 で液滴の表面に融液の膜ができると内部にある溶媒がこの膜を通して表面に拡散していくが、拡散が遅く溶媒による内部蒸気圧が高くなった場合、液滴が膨張することがある。しかし、本研究では図 3, 4 で分かるように内部蒸気圧の圧力による液滴の膨張はみられなかった。したがって、実際の噴霧熱分解に用いる液滴の乾燥も上述のように進行し、粒径が乾燥温度とともに大きくなると考えられる。

3.2 噴霧熱分解法による酸化亜鉛微粒子の合成

図 7 は原料濃度が 0.10 mol/l, 乾燥温度が 200°C, 熱分解温度が 550°C の条件下で合成した酸化亜鉛の外形

Fig. 8. Dependence of ZnO particle size on drying temperature. ($C_0=0.10$ mol/l, solvent: CH_3OH)

(a) とマイクロトームで切断した微粒子の内部 (b) の SEM 写真である。合成した微粒子は球状で、粒度分布が狭く分散性がよいことが分かる。また、噴霧熱分解過程で溶媒の激しい蒸発による液滴の分裂はみられなかった。写真 (b) では球が中空で、固相殻の存在がはっきり分かる。これは乾燥段階で形成した硝酸亜鉛の融液殻が熱分解炉で酸化亜鉛に分解して残ったものである。

図 8 は熱分解温度を 550°C に、原料溶液の濃度を 0.1 mol/l と一定にし、乾燥温度を 80°C から 300°C まで変化させて合成した微粒子の粒径変化を示したものである。粒径が温度とともに増大し、その関係は S 字型で 140°C から 200°C の間で急に増加した。この結果を図 5 と比較すると単一液滴の乾燥に関する実験は 77°C から 150°C までの範囲しか行っていないので、図 5 は図 8 のグラフの低温部に相当するもので、温度と粒径の関係はよく対応している。このことは二つの場合とも粒径の温度依存性は基本的に同じ機構によると考えられる。したがって、すでに図 5 で説明した温度と粒径の関係は図 8 でも認められ、単一液滴の乾燥実験で得た温度と粒径の結果は噴霧熱分解法の場合と同じ傾向を示したと考えてよい。

噴霧熱分解法の合成実験で用いた硝酸亜鉛の濃度はおよそ 0.1 mol/l で、単一液滴の乾燥実験に用いた濃度の十分の程度である。図 5 で分かるように初期濃度が異なっても C_0 の温度依存性の傾向が同じであった。これは初期濃度が異なっても蒸発が同じ速度式にしたがって進行するためと考えられる。

次に、乾燥温度と熱分解温度をそれぞれ 200°C, 550°C にして原料溶液の濃度を変えて酸化亜鉛微粒子を合成した。図 9 に横軸に濃度の対数、縦軸に平均粒径の対数をプロットした。得られた直線の傾きが 1/3 であった。すなわち粒径 (d) の 3 乗が原料濃度 (C_0) に比例して変化する。

$$d^3 = k_1 C_0 \quad (6)$$

1 個の液滴から 1 個の粒子ができ、原料濃度による液滴径の変化を無視できるなら、粒子の重さ (W) が原料濃度 (C_0) に比例する。

Fig. 9. Dependence of ZnO particle size on concentration of starting solutions.

($T=200^{\circ}\text{C}$, solvent: CH_3OH)

$$W = k_2 C_0 \quad (7)$$

このことと、粒子の体積 (V) は $V = (1/6)\pi d^3 = k_3 d^3$ の関係から、原料濃度が変わっても得られる粒子の見掛け密度 (W/V) は

$$\begin{aligned} W/V &= (k_2 d^3 / k_1) / (k_3 d^3) \\ &= k_2 / (k_1 k_3) \\ &= \text{const.} \end{aligned} \quad (8)$$

となることが分かる。言い換えれば乾燥温度が一定であれば生成した粒子の気孔率は原料濃度に依存せず、一定である。

4. 結 論

本研究では、単一液滴の蒸発、乾燥挙動を熱天秤とカメラを使って研究し、乾燥段階が液滴に及ぼす影響につ

いて調べ、更に実際の噴霧熱分解法の結果と対比させて検討した。そして、以下の結論を得た。

(1) 恒率乾燥段階において $(W_0 - \Delta W)^{2/3}$ が時間と直線関係にあり、この直線からはずれる点から液滴の径がほぼ変わらなくなったことがカメラ観察で確認できた。

(2) 単一液滴の重量減少曲線から乾燥温度が高いほど乾燥粒子の粒径が大きくなることが分かった。同じ結果が噴霧熱分解法で酸化亜鉛微粒子を合成したときにも得られた。

(3) 乾燥温度が一定であれば、粒径は濃度の $1/3$ 乗に比例して変化する。

文 献

- 1) 徳永文博, 陶山容子, 加藤昭夫, 粉体および粉末冶金, **24**, 43-47 (1977).
- 2) 加藤昭夫, 徳永文博, *ibid.*, **24**, 219-22 (1977).
- 3) 神崎修三, 平尾喜代司, 大津賀 望, 齊藤勝一, 中川善兵衛, 浜野健也, 窯協, **91**, 81-86 (1983).
- 4) T. J. Gardner and G. L. Messing, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, 1498-504 (1984).
- 5) 石沢 均, 桜井 修, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 窯協, **93**, 382-86 (1985).
- 6) H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1399-404 (1986).
- 7) 亀井三郎, 監見四郎, 工業化学雑誌, **40**, 865-76 (1937).
- 8) W. E. Ranz and W. R. Marshall, Jr., *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 141-46 (1952).
- 9) D. H. Charlesworth and W. R. Marshall, Jr., *A. I. Ch. E. J.*, **6**, 9-23 (1960).
- 10) 川北公夫, 小石真純, 種谷真一, “粉体工学 (応用編)”, 槇書店 (1974) p. 35.
- 11) 甲藤好郎, “伝熱概論”, 養賢堂 (1964) pp. 231-41.