研究論文

アルミナの水和現象

佐藤 太一*

Hydration phenomena of aluminum oxides

Taichi SATO*

The hydration of amorphous and crystalline aluminas (γ and η) has been investigated by the dipping treatment in water at the temperatures of room to 95°C. Amorphous aluminum hydroxide, pseudoboehmite, bayerite, hydrargillite and nordstrandite are formed by the hydration of amorphous alumina. By the dipping at low temperatures, although the formation of amorphous aluminum hydroxide or pseudoboehmite is observed in the beginning of hydration, alumina trihydrates such as bayerite, and hydrargillite and/or nordstrandite appear in the dipping for about ten days and their formed amounts increase with increasing the period of dipping. With rising the dipping temperature, however, the rate of hydration is promoted, and pseudoboehmite is formed at first and then bayerite and nordstrandite are formed, afterwards the amount of nordstrandite formed increases when the period of dipping is extended more longer. Accordingly it is inferred that the hydration of amorphous alumina proceeds in the following sequence:

On the other hand, the hydration of crystalline aluminas is little caused by the dipping treatment in water at room temperature, but η - and γ -aluminas are hydrated to alumina trihydrates and pseudoboehmite, respectively, when the dipping temperature is risen.

keyword: hydration, amorphous alumina, amorphous aluminum hydroxide, pseudoboehmite, alumina trihydrate

(Received February 6, 1987)

1. 緒 言

種々の条件によりアルミニウム金属の表面に生成された酸化皮膜（たとえばアルミニウムを空气中400°Cで加熱した場合その表面にきわめて薄い無定形アルミナの酸化皮膜が生成し¹⁾、またアルミニウムはくを酸素中で短時間燃焼させると無定形アルミナを形成するという²⁾。）はたえず湿分を含んだ空気と接触するので、その組成の経時変化は性状に大きな影響を及ぼすと思われる。それゆえアルミナまたはアルミナ水和物の水和現象の追求はアルミニウムの機能性皮膜の利用の問題と関連して重要な検討課題であると考ええる。しかしアルミナ水和物の水和現象の究明はアルミナ水和物の熟成現象に関係があるためすでに多くの研究者により行われており、筆者もま

たアルミナ水和物の水中およびアルカリ溶液中での熟成につき種々検討した^{3)~6)}。一方、アルミナは吸着剤、触媒などのようにその優れた吸着能からの応用が多岐にわたっているため、この点からもアルミナの水和の解明は必要であろう。したがって従来アルミナの水和につき二、三の研究が行われたが^{7)~10)}、これらは必ずしも系統的な検討結果を得ているとはいえない。よって本論文では無定形および結晶性アルミナの水和現象につき究明した結果を発表する。

2. 実 験

2.1 試料の調製

種々の条件で調整した無定形および結晶性アルミナを試料とした。

* 静岡大学工学部（浜松市）。現在、アルキャン社（キングストン）。Faculty of Engineering, Shizuoka University (Hamamatsu).

Present: Alcan International, Kingston Laboratories (Kingston).

Table 1 Conditions of preparation of amorphous aluminum hydroxides used as starting material for amorphous alumina*

Specimen No.	Aluminum salt	Alkali	Rate of addition of alkali, $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	Precipitation		Aging	
				Temp., $^{\circ}\text{C}$	pH	Temp., $^{\circ}\text{C}$	h
A ₁	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AlCl}_3$	$3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$	5	25	4.5	25	24
A ₂	"	"	"	"	6.0	"	"
A ₃	"	"	"	"	8.0	"	"
A ₄	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$	"	"	"	6.0	"	"
A ₅	$0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AlCl}_3$	$0.9 \text{ mol dm}^{-3} \text{ urea}$	—	95	—	95	3

* Amorphous aluminas Am₁, Am₂, Am₃, Am₄ and Am₅ are prepared by heating of these specimens A₁, A₂, A₃, A₄ and A₅, respectively.

2.1.1 無定形アルミナ

次のような方法により5種類の無定形水酸化アルミニウム(A)が生成された (Table 1)。すなわち25°Cにおいて 1 mol dm^{-3} 塩化アルミニウム ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 水溶液に 3 mol cm^{-3} 水酸化ナトリウム溶液を $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で滴々添加し、沈殿を含む水溶液のpHが4.5, 6.0および8.0に達したときに水酸化ナトリウム水溶液の滴下を止め、生成沈殿を同一温度で母液中で24 hr 熟成した (これらをそれぞれ試料A₁, A₂およびA₃とする)⁴⁾。また 1 mol dm^{-3} 硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 水溶液から同様な方法 (pH 6.0) で沈殿を生成した (試料A₄)⁴⁾。さらに 0.1 mol cm^{-3} 塩化アルミニウムおよび 0.9 mol cm^{-3} 尿素との混合水溶液を95°Cで5時間加熱して沈殿を生成した (試料A₅)¹¹⁾。以上の生成沈殿は母液と分離後、アルカリおよび陰イオンが除去されるまでろ過、洗浄を繰返しアセトンで乾燥した後さらに空気中で乾燥した。

これら5種の無定形水酸化アルミニウムを昇温速度 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で400°Cまで加熱した後、その温度で2時間保持して無定形アルミナ (Am₁, Am₂, Am₃, Am₄およびAm₅) を調製した^{12)~15)}。同様に600°Cでの加熱試料も生成した。なお、以上のような方法で合成した各試料の無定形アルミナ量は1回の処理で約30 gであった。

2.1.2 結晶性アルミナ

結晶性アルミナの試料としては γ および η アルミナが使用された。 γ アルミナはA₁の無定形水酸化アルミニウムを800°Cで2時間焼成して生成した^{12)~15)}。 η アルミナはアルミン酸ナトリウム溶液と炭酸ガスとの反応で生成するパイヤライト II 型^{15)~18)}の沈殿を600°Cで2時間加熱して調製した。そして、以上のような方法で合成した各試料の結晶性アルミナは1回の処理で約10 gを得た。

2.2 水と実験

試料0.5 gを秤量して50 cm³ 共栓付フラスコにいれ、煮沸後のイオン交換水50 cm³を加えて栓をする。そして振り混ぜて試料を十分分散させよ後、フラスコを一定温度 (30, 50, 70および95°C) の恒温槽中に所定時間静置する。所定時間を経過した試料はただちにろ過し、母液と沈殿を分離し沈殿を空气中で乾燥する。母液は室温でのpHを測定した後、溶存アルミニウム濃度が調べられた。アルミニウム濃度はXO (xylene orange) を指示薬としたEDTA滴定により決定した¹⁹⁾。得られた水と生成物は熱分析 (TGA, DTA), X線回折実験, 赤外線吸収スペクトル (IR) 測定によりその組成を検討した²⁰⁾。

3. 結果と考察

3.1 常温付近における無定形アルミナの水和

Am₁からAm₅までの無定形アルミナは室温 (~25°C) の飽和水蒸気中に6か月間放置しても変化は認められなかった。

一方30°Cで試料を水中浸漬したところ比較的短期間で水和反応が生起することが知られた。生成物のX線回折結果をTable 2に、またAm₁の回折図をFig. 1に例示する。無定形アルミナは1日後には一部分が無定形水酸化アルミニウムあるいはそれと擬ペーマイトとの混合物に変化する。無定形アルミナ水和物の生成はX線回折図のバックグラウンドの状態から予想されるが、アルミナのすべてが無定形水和物に水和されるのではないことがTGAの結果から明らかである。すなわち、700°Cまでの減量率は1日浸漬後の生成物でAm₅のアルミナが最大で約45%, その他のものは20~30%であるが、無定形アルミナ水和物の700°Cまでの減量率は一般的には50~55%である。擬ペーマイトは5日後には

Table 2 X-ray diffraction results for amorphous aluminas dipped in water at different temperatures

Specimen No.	Temp. °C	Dipping period, day							
		1	2	3	5	10	20	50	100
Am ₁	30	Am, A	Am, A	Am, A	Am, A	A, T	A, T	H ²⁺ , A	H ²⁺ , N [±]
	50	A, B ₀ [±]	A, B ₀ [±]	A, B ₀ [±]	A, B ₀ [±]	B ₀ ⁺ , A	B ₀ ⁺ , H ⁺ , N [±]	B ₀ ⁺ , N ²⁺ , H ⁺	N ³⁺ , H ⁺ , B ₀ ⁺
	70	B ₀ ⁺	B ₀ ⁺	B ₀ ²⁺ , T	B ₀ ²⁺ , T	B ₀ ²⁺ , T	B ₀ ²⁺ , N ⁺	B ₀ ²⁺ , N ⁺	B ₀ ²⁺ , N ²⁺
Am ₂	30	Am, A	A, Am	A, B ₀ [±] , Am	A, B ₀ ⁺ , T	B ₀ ⁺ , T	B ₀ ⁺ , H ⁺ , B [±]	H ⁺ , B [±] , B ₀ ⁺	H ⁺ , B [±] , N [±] , B ₀ ⁺
	50	B ₀ ⁺ , A, Am	B ₀ ⁺ , A	B ₀ ⁺ , A	B ₀ ⁺ , T	B ₀ ⁺ , T	B ₀ ⁺ , T	B ₀ ⁺ , N ²⁺ , B ⁺	B ₀ ⁺ , N ²⁺ , B ⁺
	70	B ₀ ⁺	B ₀ ⁺	B ₀ ⁺	B ²⁺ , T	B ₀ ²⁺ , T	B ₀ ²⁺ , N ⁺ , B [±]	B ₀ ²⁺ , N ²⁺ , B [±]	B ₀ ²⁺ , N ²⁺ , B [±]
Am ₃	30	A, Am, B ₀ ⁺	B ₀ ⁺ , A, T	B ₀ ⁺ , A, T	B ₀ ⁺ , T	B ₀ ⁺ , B ⁺ , H ⁺	B ₀ ⁺ , B ⁺ , H ⁺	B ₀ ⁺ , B ⁺ , H ⁺	B ₀ ⁺ , B ⁺ , H ⁺
	50	B ₀ ⁺ , A	B ₀ ⁺ , T	B ₀ ⁺ , T	B ₀ ²⁺ , B ⁺	B ₀ ²⁺ , B ⁺	B ₀ ²⁺ , B ⁺ , N [±]	B ₀ ⁺ , B ²⁺ , N [±]	B ₀ ⁺ , B ²⁺ , N [±]
	70	B ₀ ⁺	B ₀ ²⁺ , B ⁺	B ₀ ²⁺ , B ⁺	B ₀ ²⁺ , B ⁺	B ₀ ²⁺ , B ⁺ , N [±]	B ₀ ²⁺ , B ²⁺ , N [±]	B ₀ ⁺ , B ²⁺ , N [±]	B ₀ ⁺ , B ²⁺ , N [±]
Am ₄	30	A, Am	A, B ₀ [±] , T	A, B ₀ [±] , T	A, B ₀ ⁺ , B ⁺ , H [±]	B ₀ ⁺ , A, B ⁺ , H [±]	B ₀ ⁺ , B ⁺ , H ⁺	B ₀ ⁺ , B ⁺ , H ⁺	B ₀ ⁺ , B ⁺ , H ⁺
	50	B ₀ ⁺ , A	B ₀ ⁺	B ₀ ⁺	B ₀ ⁺ , T	B ₀ ⁺ , B ⁺	B ₀ ⁺ , B ⁺	B ₀ ⁺ , B ⁺	B ₀ ⁺ , B ²⁺ , N [±]
	70	B ₀ ⁺	B ₀ ²⁺ , T	B ₀ ²⁺ , B ⁺	B ₀ ²⁺ , B ⁺	B ₀ ²⁺ , B ⁺	B ₀ ²⁺ , B ⁺ , N [±]	B ₀ ²⁺ , B ⁺ , N [±]	B ₀ ²⁺ , B ⁺ , N [±]
Am ₅	30	A, B ₀ [±]	B ₀ ⁺ , T	B ₀ ⁺ , T	B ₀ ⁺ , B [±] , H [±]	B ₀ ⁺ , B ⁺ , H ⁺	B ₀ ⁺ , B ⁺ , H ⁺	B ₀ ⁺ , B ⁺ , H ⁺	B ⁺ , H ⁺ , B ₀ ⁺
	50	B ₀ ⁺	B ₀ ⁺	B ₀ ⁺	B ₀ ⁺	B ₀ ⁺ , T	B ₀ ⁺ , B ⁺	B ₀ ²⁺ , B ⁺	B ₀ ⁺ , B ⁺ , N ⁺
	70	B ₀ ⁺	B ₀ ²⁺	B ₀ ²⁺	B ₀ ²⁺	B ₀ ²⁺	B ₀ ²⁺	B ₀ ²⁺ , T	B ₀ ²⁺ , N [±]

* Am=amorphous alumina, A=amorphous aluminum hydroxide, B₀=psedoboehmite, B=bayerit, N=nordstrandite, H=hydrargillite, T=alumina trihydrate (B or N or H); The amount of aluminum hydroxide increases in the order of superscripts [±], ⁺, ²⁺, and ³⁺.

Fig. 1 X-ray diffraction diagrams for amorphous alumina dipped in water at 30°C (Specimen Am₁, numerals on curves are dipping periods, day).

Am₁を除くすべての試料において生成し、初めは生成量が増加の傾向にあるが、浸漬期間が長くなると逆に減少するかあるいは一定になる。10日後には3水和物の生成が認められるが、浸漬期間の延長に伴って生成量は

増加する。アルミナ3水和物の種類はバイヤライト、ハイドラルジライト、ノルドストランドイト (Bayerite, Hydrargillite, Nordstrandite) であり、この順序で生成しやすい。そしてほとんどの試料でバイヤライトとハイドラルジライトが混在する。ハイドラルジライトのみを生成するAm₁では200日後の生成物中に含まれる水和物の割合(変曲点が明瞭な250~300°Cでの減量率)は52%にも達する。指定ベーマイトの脱水による減量率をTGAの結果から求めることは難かしいけれども、300°Cから450°Cまでの減量率とTGA曲線の変曲点が明瞭な場合にはそれによる減量率から浸漬処理物中の擬ベーマイトの割合を求め、3水和物の同様な割合との合計から、Am₂~Am₅の試料では約70%、あるいはそれ以上が擬ベーマイトおよび3水和物に変化していることがわかる。30°Cにおける処理物の熱分析結果の例をFig. 2に示す。DTA曲線で約130°Cの幅広い吸熱反応は付着水の脱離によるもので、275または295°Cの鋭い吸熱反応は3水和物のアルミナへの脱水によるものであり^{13),15),16)}、Am₃での約450°Cにおける弱い吸熱反応はベーマイトの脱水に起因すると考えられる^{12)~15)}。なお770~780°Cに幅広く弱い発熱反応が認められるが、これは出発物質の無定形アルミナがγアルミナに結晶化するためである。Fig. 2のAm₁のDTA曲線で無定形水酸化アルミニウムを生成する10日以上浸漬処理物には100°C付近の付着水の脱離反応が顕著に認められる。そしてAm₁の浸漬処理物中のアルミナ3水和物の組成は

Fig. 2 TGA and DTA curves for amorphous alumina dipped in water at 30°C (Specimen Am₁, numerals on curves are dipping periods, day).

X線回折図 (Fig. 1) からはハイドラルジライトだけと考えられるが, DTA 曲線 (Fig. 2) には270°Cのノルドストランダイトの吸熱反応がハイドラルジライトの吸熱反応 (295°C) に随伴して現れている。

3.2 加温による無定形アルミナの水和

いずれの試料も加温によって水和反応が加速される (Am₁ の70°CでのX線回折図を Fig. 3 に例示)。すなわち, ほとんどの試料で1日浸漬後には主に擬ペーナイトが生成している (Table 2)。また70°CではTGAの結果 (700°Cと110°Cでの減量率の差) から, 一日浸漬ですでに水和反応は完了しているように思える。そして30, 50, 70°Cと温度が高くなるに従って擬ペーナイトの生成量が多くなりさらに3水和物はバイヤライト, ノルドストランダイトが主体的に生成する。すなわち30°C浸漬処理物ではハイドラルジライトの生成は認められるが, 50および70°Cでの浸漬処理物にはAm₁を除いてその生成は認められない (これは水中またはアルカリ溶液中でのバイヤライトのハイドラルジライトへの変態現象³⁾に関連があるものと推定される。) また50°Cから70°Cにな

Fig. 3 X-ray diffraction diagrams for amorphous alumina dipped in water at 70°C (Specimen Am₁, numerals on curves are dipping periods, day).

Fig. 4 TGA and DTA curves for amorphous alumina dipped in water at 70°C (Specimen Am₁, numerals on curves are dipping periods, day).

Table 3 X-ray diffraction data for the interplanar spacings and relative line intensities of alumina trihydrates

Hydragillite		Bayerite		This work		Nordstrandite ²⁾	
d(A)	I	d(A)	I ¹⁾	d(A)	I	d(A)	I
4.22	100	4.72	100	4.81	100	4.790	100
4.34	40	4.36	70	4.37	19	4.330	25
4.30	20						
				4.22	6	4.220	25
						4.162	20
				3.91	3	3.896	15
				3.62	1	3.604	8
3.35	10			3.40	1	3.446	8
3.31	6			3.32	2		
3.17	8	3.19	25	3.20	2		
3.08	4	3.08	1	3.07	1	3.022	13
		2.69	3	2.86	1	2.867	5
						2.481	15
2.44	15	2.45	3	2.46	6	2.454	10
2.42	4						
2.37	20	2.34	6	2.39	12	2.393	35
2.28	4	2.28	3	2.27	7	2.265	35
2.23	6	2.21	67	2.24	2		
2.15	8	2.14	3	2.16	2		
2.03	12	2.06	2	2.05	3		
1.98	10	1.97	3	2.00	5	2.015	30
1.95	2	1.91	1	1.907	4	1.904	20
1.90	7	1.83	1	1.794	3	1.781	15
1.79	10	1.76	1	1.749	2		
1.74	9	1.71	26				
1.67	9	1.68	2	1.685	2		
1.65	3	1.64	1	1.657	1		
1.63	1						
1.58	3	1.59	4	1.58	1	1.595	8
1.57	1	1.56	2				
1.55	2	1.55	4				
		1.52	1	1.51	—	1.513	10
		1.48	1				
		1.47	1	1.474	1	1.478	10
		1.45	7	1.455	2		
				1.443	4	1.440	18
				1.433	2	1.431	6
				1.405	1	1.403	8
				1.358	—	1.388	8

¹⁾ These values are obtained from the height of diffraction peaks.

²⁾ H. Saalfeld and B. B. Mehrotra, Naturwissenschaften, 53, 128 (1966).

Fig. 5 Infrared spectra for amorphous alumina dipped in water at 50°C (Specimen Am₂, numerals on curves are dipping periods, day).

るとノルドストランダイトがより生成しやすくなるようである。これはAm₁の70°C処理物に対する熱分析結果 (Fig. 4) から明らかに認められる。

擬ペーマイトの生成量の経時変化はほとんどの試料に関して50°Cでは約20日、70°Cでは約10日まで増加が認められ、それ以上ではほぼ一定とみなされる。そして70°Cで生成する擬ペーマイトは室温でアルミニウム塩とアルカリとの反応により生成する擬ペーマイトゲル⁹⁾よりその結晶状態は良好と思われる。

一方、アルミナ3水和物の生成量は擬ペーマイトの生成量の減少と対応して単調に増加する。3水和物の生成が認められた時から後の各浸漬処理物中に含まれる擬ペーマイトと3水和物の割合の合計は60~70%とはほぼ一定値を示し、擬ペーマイトから3水和物へ結晶転移をしていると推論できる。なおAm₁の70°Cでの浸漬処理物の回折データをTable 3に示し、またFig. 5にAm₂のアルミナの50°Cにおける浸漬処理物のIRスペクトルを例示する。ノルドストランダイトに特徴的なν_{OH}およびδ_{OH}吸状帯がそれぞれ3,700~3,300および1,100~880 cm⁻¹に認められる。

3.3 無定形アルミナの水和挙動

各試料の30°Cにおける浸漬処理物のTGAでの減量率は浸漬日数の増加と共に増大し、約30%で一定に達する (Am₅は例外で1日浸漬ですでに32%に達する) ことから、水和反応が徐々に進行していることがわかる。Table 2の結果と合わせて考えると、Am₁以外の無定形アルミナ試料は比較的短時間で無定形水酸化アルミニウムに水和し、それから擬ペーマイトおよび3水和物を生

は5時間で一部が擬ペーマイトに変化する。なお浸漬温度を低下させても浸漬時間を十分に長くすれば水和反応が進むことが明らかになった。たとえば η アルミナを50°Cで浸漬処理した場合20日後にはパイヤライトの存在が認められ、50日後にはノルドストランダイトも生成（この場合わずかの擬ペーマイトが共存）される。そして30, 50および70°Cで100日間浸漬した場合の処理物のX線回折図をFig. 7に示す。（30, 50, 70°Cでの処理物の組成はそれぞれ（ η , B^+ ）, (B^{3+} , N^+ , η ）, (B^{3+} , H^{2+} , N^+ , η ）であり、50および70°Cの処理物にはわずかの B_0 が混在する。）これによると浸漬温度が高くなるに従って η アルミナが減少し、3水和物の形成が増加することがわかる。

4. 結 言

以上の結果から無定形および結晶性アルミナの水中の熟成により次のことが結論される。すなわち無定形アルミナは水和により無定形アルミナ水和物を生成し、さらに擬ペーマイトおよびアルミナ3水和物（パイヤライト、ハイドラルジライト、ノルドストランダイト）の混合物を形成する。そして浸漬温度が高いほど擬ペーマイトの生成量は多く、ハイドラルジライトは比較的低い温度で生成し、加温するとパイヤライトおよびノルドストランダイトが生成する。また結晶性アルミナも加温によって水和され、 η および γ アルミナからはそれぞれアルミナ水和物および擬ペーマイトが生成することが知られた。

終りに本研究を遂行するに当たり、実験の一部を担当して頂いた生駒修治氏、また佐々木茂雄氏、および研究費の助成を戴いた軽金属奨学会に対し厚く感謝する次第である。

参 考 文 献

- 1) H. G. F. Wilsdorf: *Nature*, **168** (1951), 600.
- 2) H. Wartenberg: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **269** (1952), 76.
- 3) T. Sato: *Naturwissenschaften*, **46** (1959), 376; *J. Appl. Chem.*, **10** (1960), 414.
- 4) T. Sato: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **391** (1972), 69.
- 5) T. Sato: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **24** (1974), 187.
- 6) T. Sato: *Proc. 9th Symposium on Industrial Crystallization*, 1984, The Hague, Elsevier, Amsterdam (1984), p. 385.
- 7) 舟木, 清水: *工化*, **62** (1959), 788.
- 8) 清水, 三井, 舟木: *工化* **67** (1964), 1190.
- 9) P. Tertian et D. Papée: *J. Chim. Phys.*, **55** (1958), 341.
- 10) H. E. Osmet, R. L. Jones and B. Rouge: *U.S. Pat.*, 3,226,191 (1965).
- 11) T. Sato, S. Ikoma and F. Ozawa: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **30** (1980), 225.
- 12) T. Sato: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **391** (1972), 167.
- 13) T. Sato, F. Ozawa and S. Ikoma: *Proc. 6th Int. Conf. on Thermal Analysis*, 1980, Bayreuth, Vol. 2, p. 181 (1980), Birkhäuser Verlag, Basel.
- 14) T. Sato, S. Ikoma and F. Ozawa: *Proc. 7th Int. Conf. on Thermal Analysis*, 1982, Kingston, Vol. 1, p. 578 (1983), John Wiley, Chichester.
- 15) T. Sato: *Thermochim. Acta*, **88** (1985), 69.
- 16) T. Sato: *Naturwissenschaften*, **45** (1958), 210; *J. Appl. Chem.*, **9** (1959), 331.
- 17) T. Sato: *J. Appl. Chem.*, **12** (1962), 553.
- 18) T. Sato, T. Yamashita and F. Ozawa: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **370** (1969), 202.
- 19) J. Kinunen and B. Wennerstrand: *Chemist-Analyst*, **46** (1957), 92.
- 20) 佐藤: *熱測定*, **13** (1986), 113
- 21) 佐藤, 寺田, 小沢: 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **21** (1972), 233.