研究論文

ポリアミド6と炭素繊維織物を用いた CFRTPのオゾン酸化処理による強度向上

小熊 広之^{*1}, 坂本 大輔^{*2}, 原田 雅典^{*3}, 関根 正裕^{*4}, 平山 紀夫^{*5}, 邊 吾 一^{*6}

(2016年4月21日受付)

Increase of Strength for CFRTP Fabricated with Carbon Fiber Fabrics and Polyamide6 Resin by Ozone Oxidation Treatment

Hiroyuki OGUMA,^{*1} Daisuke SAKAMOTO,^{*2} Masanori HARADA,^{*3}
Masahiro SEKINE,^{*4} Norio HIRAYAMA^{*5} and Goichi BEN^{*6}

(Received April 21, 2016)

Abstract: The purpose of this study is to improve the mechanical properties of carbon fiber reinforced thermoplastics (CFRTP) using polyamide6 (PA6) as a matrix resin. To achieve this purpose, we investigated the surface modification method for both carbon fiber fabrics (CFFs) and PA6 films. In order to improve the adhesion between CFFs and PA6 films, ozone oxidation treatment was adopted. This treatment was carried out for both CFFs and PA6 films. In comparison with the untreated sample, it was found that flexural strength and tensile strength increased 106% and 44%, respectively. This would be because the oxygen-containing functional groups were generated on both surfaces of CFFs and PA6 films by the effect of the ozone oxidation treatment, it was assumed that the adhesion of the interface was improved.

Key words: CFRTP, Polyamide6, Ozone oxidation treatment, Flexural strength, Tensile strength

1. 緒 言

近年, 地球温暖化の原因の1つとされるCO₂等温室効果ガスの排出低減のための取り組みが世界規模で進められている。この一例として航空機, 自動車等の輸送機関の軽量化による燃費向上の取り組みが挙げられる。軽量化を図る1つの手法として, 比強度・比剛性に優れる炭素繊維強化複合材料(CFRP)の適用事例が増えているが, 一般的に広く使用されているCFRPのマトリックス樹脂にはエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が使用されている

ため, リサイクルが困難であるという課題がある。そこで, マトリックス樹脂に熱可塑性樹脂を使用した炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料(CFRTP)に関する研究が積極的に進められている。

CFRTPはリサイクルや補修が可能であり, 固化に化学反応が伴わないことから成形サイクルの短縮化等の可能性が高く, 製造コストの軽減が期待できる¹⁾ため, 今後の利用拡大が予想されている。

本研究では, 強化繊維として平織の炭素繊維(CF)織物を使用し, マトリックス樹脂にはポリアミド6(PA6)

^{*1} 埼玉県産業技術総合センター 主任研究員 (333-0844 埼玉県川口市上青木3-12-18)/日本大学大学院生産工学研究科機械工学専攻 大学院生 (275-8575 千葉県習志野市泉町1-2-1)

Saitama Industrial Technology Center/Graduate Student, Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, NIHON University

^{*2~*4} 埼玉県産業技術総合センター Saitama Industrial Technology Center

^{*2} 専門研究員, ^{*3} 主任, ^{*4} 技術支援室室長

^{*5} 日本大学生産工学部機械工学科 教授

Professor, Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, NIHON University

^{*6} 名古屋大学 客員教授 (464-8601 愛知県名古屋市千種区不老町)

Visiting Professor, NAGOYA University

を適用することを試みた。

しかし、CFは化学的に非常に安定²⁾で元来ぬれ性の低い材料³⁾であるため樹脂との界面接着性が低い。また、エポキシ樹脂等熱硬化性樹脂と比較して、熱可塑性樹脂であるPA6は高分子のため融点以上に加熱しても粘性が高く、特に連続強化繊維束内部へ樹脂を充填するためには高温・高圧力・長時間が必要⁴⁾という課題もある。

そこで我々はCFとPA6の界面接着性を向上させる手法としてオゾン酸化処理を試みた。オゾンは強い酸化力を有しており⁵⁾、また乾式処理のため水洗等の後処理が不要なことから、CFと樹脂との界面接着性の向上等⁶⁻¹¹⁾を目的とした表面改質処理法として研究が行われている。

本研究では、CFRTP製造で用いるPA6フィルムとCF織物の両方にオゾン酸化処理を行い、これらを使用して成形したCFRTPの強度向上効果を、曲げ試験、引張試験、繊維体積含有率の測定、空洞率の測定、PA6フィルムおよびCF織物表面の表面官能基分析、破面の観察を行うことにより検証した。

2. 実験方法

2.1 使用基材

本研究ではCF平織 (T300-3000, 織物重量 198 g/m², (株) 東レ製) とPA6フィルム (ダイアミロンC, 厚さ 0.1 mm, 三菱樹脂 (株) 製) を材料として使用した。

2.2 CF織物のアセトン洗浄処理

一般のCF表面に塗布されるエポキシ系のサイジング剤^{12,13)}は、PA6との接着性を阻害する可能性があることから、サイジング剤の除去を目的として、CF織物をアセトンに浸漬させ超音波洗浄を行った後、乾燥させたものを用いた。

2.3 オゾン酸化処理

無声放電式オゾン発生機を用い、酸素を原料として安定供給が可能な条件である流量 20 L/h、濃度 60 mg/L のオゾン-酸素混合ガスを用いてCF織物とPA6フィルムのオゾン酸化処理をそれぞれ行った。容積約 5 L のガラスデシケータ中にアセトン洗浄後のCF織物あるいはPA6フィルムを入れ、オゾン-酸素混合ガスを一定時間通気させた後、供給を止め、残存オゾンを分解させた後、デシケータから処理材を取り出した。混合ガス中のオゾン濃度は、2 wt% ヨウ化カリウム (KI) 水溶液に一定量のオゾンガスを通気し硫酸酸性とした後、0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウムで滴定して求めた (KI 法)¹⁴⁾。

2.4 X線光電子分光分析 (XPS)

オゾン酸化処理によるCF表面およびPA6フィルム表面の化学結合の状態変化を調べるため、X線光電子分光分析装置 (AXIS ULTRA, (株) 島津製作所製) を用いた。C1s スペクトルの波形分離を行い、化学結合の構成比を求めた¹⁵⁾。

2.5 接触角測定とフーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR)

オゾン酸化処理によるPA6フィルムの親水性の変化を調べるため、接触角計 (CA-VP, 協和界面科学 (株) 製) を用いて蒸留水に対する接触角を求めた。

オゾン酸化処理によりPA6フィルム表面上に生成された酸素含有官能基の種類を調べるため、フーリエ変換赤外分光分析装置 (Nicolet iN10MX + Nicolet iZ10, サーマフィッシャーサイエンティフィック (株) 製) を用い、中赤外領域の赤外スペクトルを測定した。測定はATR法 (attenuated total reflection, 全反射法) で行い、FT-IR 本体に1回反射型ATRアクセサリ (smart iTR, ダイヤモンド結晶) を設置して測定した。測定条件は分解能 4 cm⁻¹、波長範囲 4,000-525 cm⁻¹、積算回数 16 回とした。

2.6 メルトフローレート (MFR) 測定

オゾン酸化処理がPA6の熱可塑時流動性に与える影響を調べるため、酸化処理前後のPA6フィルムのMFRを測定した。測定方法はJIS-K7210-1に準じてメルトインデкса (2A, (株) 東洋精機製作所製) で測定を行った。測定条件は試験温度 275°C、試験荷重 21.2 N とした。

2.7 PA6フィルムの引張強さの測定

オゾン酸化処理がPA6フィルムの強度に与える影響を調べるため、JIS-K7127に準じたPA6フィルムの引張強度試験を行った。打ち抜き型を用いて試験片タイプ5の試験片を作製し、万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-I 100 kN, (株) 島津製作所製) を使用して、100 N のロードセルを用い、試験速度 50 mm/min で測定した。試験片数は5枚とした。

2.8 試験片の状態調節

全ての試験片はJIS-K7100に準じて槽内温度 23°C、相対湿度 50% に設定した恒温恒湿槽内に 88 時間保持して状態調節を行った後、強度試験を行った。

2.9 オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響

オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響を評価するため、未処理、アセトン洗浄処理およびアセトン洗浄処理後にオゾン酸化処理したCF織物と、未処理およびオゾン酸化処理したPA6フィルムを用いた各CFRTP材の曲げ試験片を作製し強度試験を行った。

PA6 フィルム 9 枚と CF 繊維 8 枚を交互に積層して型に入れ、熱プレス機で 300°C 、無圧で 10 分間保持して樹脂を溶融させた後、成形圧力を 5 MPa で 5 分間加圧し成形を行った。この際、今回使用した PA6 フィルムは片面にコロナ処理がされているため、全てのフィルムについてコロナ処理面側が上側になるように処理面の方向を揃えて積層した。

その後、成形したそれぞれの CFRTP 板 ($110\text{ mm} \times 120\text{ mm} \times 1.7\text{ mm}$) をファインカッターで JIS-K7074 に準じた短冊形の試験片寸法 ($100\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 1.7\text{ mm}$) に切り出した。また、各々の試験片の繊維体積含有率 (V_f) ならびに空洞率 (V_v) は、JIS-K7075 に規定されている燃焼法により求めた。

各試料とも 5 本の試験片について、万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-I 100 kN, (株) 島津製作所製) を使用して、5 kN のロードセルを用い、試験速度 5 mm/min, 支点間距離 80 mm で 3 点曲げ試験を行った。

2.10 オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響

オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響を評価するため、万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-250KNI, (株) 島津製作所製) およびビデオ式非接触伸び計 (DVE-201, (株) 島津製作所製) を使用し、JIS-K7164 に準じて引張試験を行った。

2.9 の項で述べた手順と同様にコロナ処理面側が上側になるように処理面の方向を揃えた PA6 フィルム 9 枚と CF 繊維 8 枚を交互に積層した後、熱プレス機で 300°C 、無圧で 10 分間保持して樹脂を溶融させた後、成形圧力 3 MPa で 10 分間加圧し、各 CFRTP 板 ($250\text{ mm} \times 185\text{ mm} \times 1.7\text{ mm}$) を作製し、試験片寸法 ($250\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 1.7\text{ mm}$) に切り出した。試験片本数は 5 本、試験速度は 1 mm/min, 標線間距離は 50 mm とした。

また、試験後の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM), (SU3500, (株) 日立ハイテクノロジーズ製) で観察した。

3. 結果および考察

3.1 アセトン洗浄処理時間の検討

アセトン洗浄処理時間を検討するため、処理時間 30, 60, 90, 120 分のサイジング剤の除去率を CF 繊維の重量変化率から判断した¹⁶⁾。CF 繊維 $90\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ (繊維重量: 5.4 g) を用い、各処理時間終了後に自然乾燥させ、CF 繊維の重量を測定した。重量変化率と処理時間との関係を求めたところ、アセトン洗浄処理を 60 分行えば重量変化率は一定になることが示されたため、以降のアセトン洗浄処理時間を 60 分とした。

Fig. 1 Relationship between ozone oxidation processing time and elemental composition of oxygen functional groups for CF surface.

Fig. 2 Changes in the contact angle of PA6 film surface of each ozone oxidation processing time.

3.2 CF 繊維へのオゾン酸化処理の影響

アセトン洗浄処理によりサイジング剤を除去した CF 繊維を用いて、オゾン酸化処理前後の表面官能基分析を行った。また、CF 繊維に対するオゾン酸化処理時間が 2 時間を超えると CF 束の最大引張荷重が低下する¹⁷⁾ことから、CF 繊維へのオゾン酸化処理時間は 2 時間とした。

オゾン酸化処理前後の CF 表面について XPS を用いて表面官能基分析を行い、C-C, C-O, C=O, O-C=O の成分構成比を求め Fig. 1 に示した。Fig. 1 からオゾン酸化処理の効果により PA6 との界面接着性を向上させる働きをする極性を持った酸素含有官能基 (C-O, C=O, O-C=O) の成分構成比が増加していることが示された。

Fig. 3 Infrared spectra of PA6 film surfaces before and after ozone oxidation treatment.

(a) C1s spectra of untreated PA6 film

(b) C1s spectra of ozone oxidized PA6 film

Fig. 4 XPS spectra of PA6 film surface before and after ozone oxidation treatment.

3.3 PA6 フィルムへのオゾン酸化処理の影響

オゾン酸化処理時間と接触角との関係を Fig. 2 に示す。本研究で使った PA6 フィルムは片面にコロナ処理が施されているため、オゾン酸化処理前ではコロナ処理面の方が接触角の値が小さくなった。しかし、オゾン酸化処理を 3 時間行うと両面とも親水性が大幅に向上し、両面の接触角はほぼ同一となった。

Fig. 5 Relationship between ozone oxidation processing time and elemental composition of oxygen functional groups for PA6 film surface.

次にオゾン酸化処理前とオゾン酸化処理を 3 時間行った PA6 フィルムの表面について、FT-IR で測定した結果を Fig. 3 に示した。測定はコロナ処理面と未処理面の両面について行ったが、波形に違いが見られなかったため、コロナ処理面側の測定結果のみを示した。この図から、オゾン酸化処理の効果により親水性を示す官能基であるカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) が新たに生成されていることが示された。オゾン酸化処理を行うと親水性が向上したのは、この官能基の影響であると考えられる。

さらに、XPS により酸化処理前とオゾン酸化処理を 3 時間行った PA6 フィルム表面の表面官能基分析を行った。この分析もコロナ処理面と未処理面の両面について行ったが、波形に違いが見られなかったため、未処理面側の測定結果のみを示した。Fig. 4(a) (b) に C1s スペクトルの波形分離結果を示す。また、Fig. 4(a) (b) の波形分離したスペクトルの面積比から官能基の成分構成比を求めた結果を Fig. 5 に示す。これらの図からオゾン酸化処理により PA6 フィルム表面の酸素含有官能基 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$) が増加していることが確認できた。これらの結果から以降の実験で使用する PA6 フィルムのオゾン酸化処理時間は 3 時間とした。

オゾン酸化処理が PA6 フィルムの MFR および引張強さに与える影響をそれぞれ Fig. 6, Fig. 7 に示す。オゾン酸化処理時間は 3 時間とした。これらの図からオゾン酸化処理を 3 時間行っても、MFR, 引張強さにほとんど違いが表れないことが示された。これは、PA6 フィルムはオゾン酸化処理の際に分子鎖が若干切断される¹⁸⁾程度であるため、熱可塑時流動性、引張強さにほとんど影響を与えなかったためと考えられる。

Fig. 6 MFR of PA6 film before and after ozone oxidation treatment.

Fig. 7 Tensile strength of PA6 film before and after ozone oxidation treatment.

3.4 オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響

試料名, CF 繊維および PA6 フィルムの表面処理の状態を Table 1 に示す. これらの試料を用いて曲げ試験を行った結果を Fig. 8 に示す. CF 繊維と PA6 フィルムの両方にオゾン酸化処理を行った試料 D では未処理 (試料 A) と比較して曲げ強さが 106% 高い値を示した. また, 試料 A~D で V_f と V_v は, ほぼ同じ値であることが示された.

次に表面処理と曲げ強さとの関係を試料毎に考察する. 試料 A と B を比較すると, 試料 B は A に対して 16% 高い値を示した. これは PA6 フィルムのオゾン酸化処理による CF と PA6 との界面接着性の向上による効果と推測される. また, 試料 B と C を比較したところ, 試料 C は B に対し 47% 高い値であった. 試料 C ではアセトン洗浄を行い CF 表面に塗布されたサイジング剤を除去した CF 繊維を用いているが, この結果から CF 表面に塗布されているエポキシ系のサイジング剤が PA6 との接着性を阻害している可能性が高いことが示された. 最後に試料 B と D の比較を行ったところ, 試料 D は B に対し 77% 高い値を示した. これは CF 繊維へのオゾン酸化処理により PA6 界面との接着性が向上したためと考えられる. CF 表面のサイジング剤を除去した試

Table 1 Sample names and state of surface treatment.

Sample name	State of surface treatment	
	CF fabric	PA6 film
A	Untreated	Untreated
B	Untreated	Ozone oxidation
C	Acetone wash	Ozone oxidation
D	Ozone oxidation after washing with acetone	Ozone oxidation

* Ozone oxidation processing time CF fabric: 2 hours, PA6 film: 3 hours

 Fig. 8 Flexural strength and V_v vs. difference of surface treatment.

 Fig. 9 Flexural modulus and V_v vs. difference of surface treatment.

料 C と比較しても 20% 高い値を示していることから, CF 繊維に対するオゾン酸化処理は PA6 界面との接着性を向上させ, 曲げ強さを向上させる有効な手法であると言える.

曲げ弾性率の結果を Fig. 9 に示す. 試料 D の試料 A に対する向上率は 18% 程度であり, CF 繊維および PA6 フィルムに対するオゾン酸化処理の効果は曲げ強さほどには得られなかった.

Fig. 10 Stress-strain curves of sample A, B, C and D.

(a) Damage morphology of sample A

(b) Damage morphology of sample D

Fig. 11 Optical microphotographs of damage cross section after flexural test.

Fig. 10 に各試料の代表的な応力-ひずみ線図を示す。試料 C, D は弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破損に至ったのに対し、試料 A, B では脆性的な破損ではなく降伏現象のような応力-ひずみ線図を示した。試料 A, B はサイジング剤の影響により PA6 との界面接着性が阻害されたため、試料 C, D とは異なる波形となったのではないかと考察した。

次に曲げ試験後の破損面を光学顕微鏡で観察した結果を Fig. 11 に示す。JIS-K7074 に規定されている曲げ試験方法では、試験片の上側には圧縮応力、下側には引張応力が生じる¹⁹⁾が、Fig. 11(a)を観察すると、試料 A では、試料上面で圧縮応力により層間剝離が発生し破損している。これに対して、Fig. 11(b)に示す試料 D では、

Fig. 12 Tensile strength and V_v vs. difference of surface treatment.

Fig. 13 Tensile modulus and V_v vs. difference of surface treatment.

上部の圧縮応力による層間剝離は観察されず、下部に発生した引張応力により CF が破断し、破損した。

これらの結果から、試料 A は試料 D と比較して CF-PA6 界面の接着性が劣るため、圧縮応力により積層間で層間剝離が各所に発生し、それが進展して破損に至ったと考えられる。これに対し試料 D ではオゾン酸化処理の効果により層間剝離が抑制されたため、引張応力により CF が破断したのではないかと考察した。

3.5 オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響

Table 1 に示した試料 A, 試料 D について引張強度試験を行い、引張強さの結果を Fig. 12 に、引張弾性率の結果を Fig. 13 に示す。

Fig. 12 より、CF 繊維と PA6 フィルムの両方にオゾン酸化処理を行った試料 D は、未処理の試料 A と比較して引張強さが 44% 向上し、Fig. 13 から弾性率は 10% 向上したことが示された。また、 V_f と V_v については試料

Fig. 14 Stress-strain curves of sample A and D.

(a) Fracture surface of sample A

(b) Fracture surface of sample D

Fig. 15 Fracture surface of CFRTP after tensile test.

A, D でほとんど違いが現れなかった。

次に、試料 A と試料 D の代表的な応力-ひずみ線図を Fig. 14 に示す。この図は、どちらの試料も弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破断したことを表している。

最後に引張試験後の破断面を1,000 倍に拡大した SEM 写真を Fig. 15 に示す。この写真より、試料 A の SEM 写真 (Fig. 15(a)) では CF 表面にほとんど PA6 が付着していないのに対し、試料 D の SEM 写真 (Fig. 15(b)) では CF 表面を PA6 が覆っていることが観察され、オゾン酸化処理による CF-PA6 界面の接着性向上効果が確認できた。

これらの結果から、オゾン酸化処理を CF 織物と PA6

フィルムに行うと、CF-PA6 界面の接着性が向上したことにより、引張強さが 44% 向上したと考えられる。

4. 結 言

PA6 をマトリックス樹脂とした CFRTP の強度向上を目的としてオゾン酸化処理による表面改質を行った。そして、曲げ試験、引張試験および破面の観察、CF 織物および PA6 フィルムの表面官能基分析結果から、以下の結論が得られた。

- (1) CF 織物と PA6 フィルムにオゾン酸化処理を施すことにより、CF 織物と PA6 フィルム表面に酸素含有官能基が新たに生成された。
- (2) CF 織物と PA6 フィルムをオゾン酸化処理し、CFRTP を作製して強度試験を行ったところ、未処理と比較して曲げ強さが 106%、引張強さが 44% 向上した。
- (3) 曲げ試験の応力-ひずみ線図は、未処理の場合は降伏現象のような波形を示すが、オゾン酸化処理を施した試験片では弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破壊する波形となった。一方、引張試験の応力-ひずみ線図は、オゾン酸化処理の有無によらず、弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破壊する波形となった。
- (4) 試料 D の引張破断面を SEM で観察したところ、CF 表面に PA6 が良く付着していることが確認され、オゾン酸化処理による CF と PA6 との界面接着性向上効果が示された。

本研究を実施するにあたり、PA6 フィルムを御提供いただきました、三菱樹脂株式会社様に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) E.M. Silverman & W.C. Forbes : *SAMPE Journal*, **26**, 6 (1990), 9-15.
- 2) 田中一義, 東原秀和, 篠原久典編：炭素学, 化学同人 (2011), p. 148.
- 3) 浅井 肇, 杉浦直樹：繊維学会誌, **51**, 11 (1995), 461-466.
- 4) 中村幸一, 邊 吾一, 平山紀夫, 西田裕文：日本複合材料学会誌, **37**, 5 (2011), 182-189.
- 5) 杉光英俊：オゾンの基礎と応用, (株) 光琳 (1996), p. 198.
- 6) J. Li & X.H. Sheng : *Mater. Sci. Technol.*, **25**, 8 (2009), 1051-1056.
- 7) J. Li : *Surf. Interface Anal.*, **41**, 4 (2009), 310-315.
- 8) S. Osbeck, R.H. Bradley, C. Liu, H. Idriss & S.

- Ward : *Carbon*, **49**, 13 (2011), 4322-4330.
- 9) S.-J. Park & B.-J. Kim : *Mat. Sci. Eng.*, **A408** (2005), 269-273.
- 10) 安田榮一, 鈴木義雄, 井上裕嗣, 井沢 一, 江波戸修, 高野 茂, 木原健滋, 近藤 明, 大川雅行, 平岡利治, 嶋田正清, 久米將実, 新谷奇男, 愛場康博, 竹内和夫 : 炭素, **170** (1995), 247-254.
- 11) 小熊広之, 熊谷知哉, 佐野 勝, 坂本大輔, 井上裕之, 篠崎 誠, 細見喜洋, 関根正裕 : 成形加工, **27**, 3 (2015), 102-108.
- 12) 圖子博昭, 田村 学, 大澤 勇, 鶴沢 潔, 高橋 淳, 安田 浩 : 日本複合材料学会誌, **32**, 4 (2006), 153-162.
- 13) 前田 豊 : 炭素繊維の応用と市場, シーエムシー出版 (2008), p. 47.
- 14) オゾン濃度測定方法編集委員会編 : オゾン濃度測定方法, 日本オゾン協会 (1994), p. 15.
- 15) 吉川高雄 : 鉄道総合技術論文誌, **3** (1995), 21-27.
- 16) 邊 吾一, 大関 輝, 中村幸一, 平山紀夫, 生井沢正樹, 小林正俊, 東 弘英 : 日本複合材料学会誌, **39**, 4 (2013), 127-134.
- 17) 小熊広之, 熊谷知哉, 坂本大輔, 関根正裕, 邊 吾一 : 第40回複合材料シンポジウム講演論文集 (2015), B1-13.
- 18) 岩崎立夫, 富田耕右, 上田吉貢 : 高分子論文集, **50**, 2 (1993), 115-120.
- 19) 林 洋次 : 機械設計1, 堤 茂雄, 三上 勝, 中川恵二, 大塚康正, 岩崎利信, 内海 明, 坂田充弘, 笹平篤生, 平木和秋, 堀池 徹, 宮本 滋, 村田和雄編, 実教出版(株) (2013), p. 122.