セラミックスのニュープロセスとナノテクノロジー

4. セラミックスの再生技術[†]

笹井 亮* 伊藤 秀章**

Developments of New Processing of Ceramics for Nanotechnology

IV : Recycling Technology of Ceramics

by

Ryo SASAI* and Hideaki ITOH**

Key words : Ceramic wastes, Recycling, Resource recovery, Hydrothermal treatment

1 緒 言

近年深刻化してきた鉱物資源の枯渇問題を解決するために、国内における鉱物資源の持続的な安定供給が必要となってきた。これを実現するためには、戦後続いてきた「大量生産・大量消費・大量廃棄」型の社会システムを見直し、国内で鉱物資源を工業的に再生・循環するための技術開発および社会システムの構築が急務である。いち早くベースメタル (Fe, Al, Cu など) については、金属材料の回収システムおよびリサイクル技術が確立され、すでに実行されている。^{1)~3)} また、工業製品の製造工程においては、歩留まりを向上させるために生産・加工技術や不良品と加工くずの企業内でのリサイクル技術が次々と考案・開発され、工場からの廃棄物の排出をほぼゼロに抑えているところもある。^{4)~7)} このように金属材料や一部のプラスチック材料に関しては、回収・リサイクルシステムが有効に働き始めている。しかし、これまでの長い歴史の中で「高強度」かつ「高化学安定性」を目指し、大量の資源とエネルギーの投入を必要とするセラミックス材料 (特に希少な鉱物原料を使用した先端もしくはファインセラミックス材料) のリサイクルに関しては、現在のところ効果的な技術が少ないのが現状である。

先端セラミックス材料は、過酷な環境で用いられる構造物セラミックスと電磁氣的または光学的なデバイス用に用いられる機能性セラミックスとに大別される。^{8), 9)} 構造物セラミックスは、機械的強度、化学的安定性や耐熱性に優れるため、粉碎などによる骨材粒子の回収には、製造時よりも多大なエネルギーとコストを必要とすることが多い。機能性セラミックスの場合は、構造物セラミックスに比べて、粉碎処理などは比較的容易であるが、原料粉末は精密な組成制御と構造制御が必要なため、再生粉末をそのまま原料として利用するのは困難である。した

がって、セラミック骨材粒子として回収するのではなく、むしろ各構成元素を高純度で回収することが必要であり、構造物セラミックスと同様に多大なエネルギーとコストがかかる。また近年では、より高度な機能を付与するために、粒子表面を異相 (他の無機化合物や高分子など) で改質したセラミックス粉末もある。このような複合粒子の回収には、さらに煩雑な処理操作が必要となり、エネルギーもコストも高くなる。これらの理由から、セラミックスのリサイクルは通常採算性が低いとされ、工業的に実用化されている技術は極めて少ない。一方、機能性セラミックス材料は、その機能向上のために有害金属元素 (Pb, Cd, Bi, Cr など) が添加されている場合が多いため、そのままの状態では最終処分した場合には土壌や河川の環境汚染が懸念されるので、適正な無害化処理が必須となる。したがって、資源循環型社会の構築や環境保全の観点から、廃棄セラミックス材料のリサイクルや資源回収技術の確立は喫緊の課題である。

本稿では、著者らがこれまで取り組んできた“セラミックスの再生技術”を紹介する。

2 骨材粒子としての回収技術の開発

前述のように、セラミックス材料の再生を考える場合、材料が示す本来の固体物性を回復可能な状態で粉末回収することが望ましい。構造物セラミックスに代表されるように、多少の組成変動や構造の不均一性があっても高い機械的強度、化学的安定性および耐熱性が維持できるような場合には、焼結体から骨材粒子のみを回収すれば、それをリサイクル原料粉として再生利用が可能である。焼結体からの骨材粒子の解砕・分離は、骨材粒子間に存在する焼結助剤や結合材のみを優先的に溶解させれば実現可能である。そのひとつの方法として、“水熱処理法”が挙げられる。水熱法は、高温・高圧下における水の高い化学的反応性や特殊な溶解特性 (例えば、親油性化合

† 原稿受理 平成 18 年 4 月 17 日 Received Apr. 17, 2006

* 名古屋大学エコトピア科学研究所環境システム・リサイクル科学研究部門 〒464-8603 名古屋市中千種区不老町, Div. Env. Res., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

** 正 会 員 名古屋大学エコトピア科学研究所環境システム・リサイクル科学研究部門 〒464-8603 名古屋市中千種区不老町, Div. Env. Res., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

物の溶解性)を利用した材料合成法として広く応用されている。近年では水熱法が、バイオマス系廃棄物からのメタン回収や有害有機化合物(揮発性有機化合物や含塩素有機化合物など)の酸化分解に利用され、その成果が報告され始めている。^{10)~12)}しかし、本稿で扱うような無機セラミックス材料の再生技術としての適用例はほとんどない。

2・1 超硬合金焼結体からの骨材粒子の回収

優れた機械的強度と靱性を備えた超硬合金は、切削工具や金型を大量に用いる加工産業で広範に利用されている。その組成は、炭化タングステン(WC)を骨材粒子とし、CoやNiなどの金属を結合材としたものがほとんどである。近年、その生産量は年々増加しており、それに伴い廃棄量も増加している。しかし、国内でのリサイクル率は20~30%と欧米の60%に対して低い。そのため、現在廃棄されている使用済超硬合金の多くは、回収後国外へ販売されたり、ユーザー側で保管・放置されたりしたままで、国内では再生利用されていない。しかし、超硬合金に含まれるWやCoは、工業的に非常に重要な金属原料であるため、国内での安定供給の確保の必要性から、そのリサイクル技術の開発が切望されている。現在国内では、還元雰囲気下約2000℃の熱処理により焼結体を脆化し、粉碎後再利用する「高熱処理法」と結合材であるCoとZn蒸気を反応させ、焼結体を脆化した後、WC粒子のみを回収・再利用する「亜鉛処理法」が実施されている。しかし、これらの手法は、①スクラップの精密な選別が必要であったり、②再生処理に必要なエネルギーが高かったり、③回収WCが低品質であったりという問題をもっており、リサイクル率が向上しない原因となっている。これらの問題を解決するためには、投入する超硬合金の質によらず高効率かつ低エネルギーで高純度のWCを回収する技術の開発が必要となる。^{13), 14)}

東北大学の山崎らは、塩酸と塩化鉄の混合溶媒中で焼結体を水熱処理することで、結合材のCoを溶液中に抽出し、力学的エネルギーをほとんど加えることなく、WC粒子のみを回収できることを明らかにした。^{15), 16)}しかし、この系では鉄が不純物として残留するという問題がある。

図1 超硬合金からのCo溶出量に及ぼす塩素濃度の影響(処理時間24時間、処理温度80(□)、90(○)、100(△)、110(■)、150(●)、200(▲))

この問題を克服するために、我々は処理溶媒として塩酸を用いる水熱処理について詳細な検討を行った。^{17)~19)}

図1にCo含量20mass%の超硬合金焼結体を処理時間24時間と固定し、処理温度と塩酸濃度を変化させ水熱処理した場合のCo溶出量の変化を示す。処理温度110℃以上でCo溶出量の塩酸濃度依存性はほぼ同一であり、3mol/dm³以上でCo溶出量は飽和した。この飽和値は、処理した超硬合金中に含まれるCo量に一致した。すなわち、3mol/dm³以上かつ110℃以上で水熱処理することにより、結合材として存在するCoを塩酸中に抽出できることが明らかとなった。同時に処理後の焼結体は、手操作で簡単に粉碎できるほど脆化していた。こうして得られた再生粉から超硬合金焼結体を作製した結果、バージン原料粉から作製した焼結体とほぼ同等の機械的特性を示したことから、本手法で回収した再生粉がバージン材と比較して遜色のないものであることが分かった。しかしながら、本手法を低Co含量の焼結体や微粒WCから作製した焼結体に対して適用すると、焼結体の解砕・粉末化が困難であった。この問題を解決するために、我々は焼結体からWC骨材粒子を回収するのではなく、より汎用性の高いWO₃原料粉末として回収する方法を提案している。

2・2 部分安定化ジルコニア焼結体からの骨材粒子の回収

部分安定化ジルコニア(PSZ)焼結体には、酸化イットリウムを固溶させることにより靱性を向上させた正方晶ジルコニアがある。この優れた機械的特性から幅広い工業分野で大量に使用されている。しかし、このPSZ焼結体は、高温・多湿条件下では“低温劣化”と呼ばれる脆化現象が知られている。^{20)~22)}これは、構造材料にとっては大敵であるが、リサイクルという観点から考えると“水”というクリーンな溶媒を用いる水熱処理により焼結体を容易に解砕できる可能性がある。図2にPSZ焼結体を様々な温度で水熱処理した場合に観測される外観の変化を示す。200℃以上の水熱処理を行うことにより、焼結体が自発的に崩壊・粉体化することが明らかである。XRDの結果、処理により正方晶から単斜晶への転移が観察されたことから、焼結体の崩壊が低温劣化現象により引き起こされたことが判明した。こうして回収した粉体をその

図2 PSZ焼結体の水熱処理前後での外観の変化(処理時間24時間)

図3 PSZ焼結体からのイットリウムイオンの溶出率の処理温度依存性

ままりサイクル原料粉として利用する場合、粉体の化学組成変化は焼結体特性に大きな影響を与えるので致命的な問題となる。そこで、水熱処理時のZrおよびYの溶出の有無とその定量分析を行った。図3に示すように300℃以上の水熱処理で、わずかなYの溶出（約0.25mass%）が観測された。外観の変化とY溶出挙動から、200℃で水熱処理を行うことにより、PSZ焼結体をほぼ同組成のまま粉末化できることが分かった。このようにして得られた再生粉を用いて、再度焼結を行ったところ、焼結時の粒成長によるわずかな機械的特性の劣化が見られるため、精密な特性を必要とする部材としての再利用は困難なものの、構造成セラミックスとしては十分使用可能であることが明らかとなった。

3 原材料としての分離・回収技術の開発

緒言でも述べたように、機能性セラミックスでは、要求される高度な電磁氣的・光学的機能を満たすために、その微構造、ナノ構造、結晶性、不純物量などが厳密に制御されている。そのため構造成セラミックス材料のように骨材粒子を回収できたとしても、回収粉をそのまま再焼結原料として用いることは困難な場合が多い。一方、機能性セラミックス中には、希少・有価・有害な金属元素が多く使用されていて、今日ではできるだけこのような金属を使用しない（豊富かつ安全な金属元素を使用した）セラミックスへの移行が検討されているが、実用段階に入っているものはまだ少ない。したがって、金属資源枯渇や環境汚染問題を解決するためにも、機能性セラミックスからの資源回収は重要な課題の一つである。そのためには、機能性セラミックスに含まれる希少・有価・有害金属元素を、再資源化して利用可能な形で、分離・回収するための技術開発が必須である。また、前節で紹介したWC-Co焼結体のように、骨材粒子の回収が困難な場合についても、機能性セラミックスと同様にそれぞれの元素を汎用性の高い金属原料として回収することが必要である。本節では、電磁気機能を有する機能性セラミックスに含まれる希少、有価もしくは有害な金属類を工業的に再利用可能な形で分離回収するための技術を紹介する。特に著者らが開発してきた低エネルギーかつ高効率な資源回収法について述べる。

3・1 希土類磁石からの資源回収

ネオジム系（Nd-Fe-B系）永久磁石は、近年急激に生産および消費量が増加してきた焼結材料であり、現在ボイスコイルモーター（VCM）や磁気共鳴画像化装置（MRI）などの先端磁気デバイスに広く用いられている。この消費量の急激な増加に伴い、当然ながら廃棄量が増加しているが、ネオジム系焼結磁石の有効なリサイクル法はいまだ確立されていない。開発段階の処理法としては、現在、① Mgフラックス法によるNd金属の回収、② ネオジムボンド磁石への再利用などが検討されているが、いまだに工業的に実用化されたものはない^{23), 24)}

著者らの研究室では、廃ネオジム系焼結磁石から低消費エネルギーでかつ高効率にNdを分離回収する技術として、水熱処理法を提案している。これは、Ndを現行の製錬工程へ投入することにより再利用できる点が特徴である。²⁵⁾ 試料としては、酸化防止用のNiめっきの施された市販のネオジム系焼結磁石を用いた。したがって、この水熱処理では、Ni被膜も同時に溶解する必要がある。いくつかの酸性溶媒を用いた予備実験の結果、塩酸を用いた水熱処理により、試料を完全に溶解できることが明らかとなった。次に溶解と同時にNdを固体として回収するための処理溶媒としてシュウ酸と塩酸の混合溶媒を用いて水熱処理を行った。その結果、図4に示すように水熱処理によりシュウ酸ネオジム単相からなる沈殿を回収することに成功した。したがって、本手法により、廃ネオジム系焼結磁石から、低エネルギーかつ高効率でNdのみを選択的に分離回収できることが判明した。処理条件を最適化した結果、3mol/dm³塩酸と0.2mol/dm³シュウ酸の混合溶媒中で110℃、6h水熱処理を施すことにより、ネオジム磁石中に含まれるNdの99mass%以上を純度99.8%で回収できることが明らかになった。さらに、著者らの研究室では、同時に他の元素（Fe, Ni, B）を含む廃液からそれぞれの元素を回収することにも成功している。FeとNiに関しては、廃液のpHを調節することにより、水酸化酸化物として回収できる。また、ホウ素に関しては、pH調整等の簡便な手法では回収・除去できないため、著者らが独自に開発した「水熱鉍化法」によりホウ素を鉍物として回収し、ホウ素の排水基準値

図4 ネオジム系焼結磁石の水熱処理による回収物のXRDパターン（回折線はすべてシュウ酸ネオジムに帰属）

以下まで排水浄化が可能であることを実証している。「水熱鉱化法」の詳細については著者らの文献を参考にしていただきたい。²⁶⁾

3・2 リチウム二次電池からの資源回収

リチウム二次電池は、携帯機器の普及に伴い近年急速にその生産・消費量が増大している電池の一つである。その正極材料の機能を制御している正極活物質には、希少かつ有価金属である Co を含むコバルト酸リチウム (LiCoO_2) が用いられている。リチウム二次電池に使用されている Co は、わが国が輸入している Co の約 8 割を占めている。したがって、廃棄されたリチウム二次電池からの資源回収技術の開発が望まれる。現在は、約 1000°C での還元焙焼後に乾式製錬工程へ投入することで金属 Co を回収しているが、正極材料を構成する他の成分 (フッ素系樹脂など) の揮発に伴う炉の損傷や、高温処理に伴う高いエネルギー消費が原因となり、広く普及しているとは言いがたい。近年著者らは、現行の還元焙焼工程の代替技術として、水熱処理によるリチウム二次電池からの Co の分離・回収法の提案した。この研究では、モデル正極材料 (コバルト酸リチウム粉末をポリフッ化ビニリデン、導電性炭素と共に混練した後、アルミ箔上に固着させたもの) を用いて純水を溶媒とした水熱処理を行った。図 5 に処理温度 200°C で処理した場合の、各元素の溶出率の処理時間依存性を示す。図に示すとおり、20 時間の処理により、Li と F を溶媒中へ、Co と Al を固相中へ完全に分離・回収することができた。処理後に得られる沈殿の XRD の結果から、生成物は $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ であり、正極材料中のほぼすべての Co と Al 沈殿として回収できることが分かった。しかしながら、この生成物 ($\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$) をそのまま現在の乾式製錬処理に投入することにより金属 Co を回収することが必要である。そこで、得られた $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ とスラグ形成剤とを混合し、グラファイト坩堝中、不活性雰囲気下、 1350°C での処理を試みた。その結果、得られた固体の XRD パターン中に金属 Co の回折線を確認できた。したがって、本水熱処理法により得られた $\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ は、現行の CoO を原料とする乾式製錬工程へ投入可能であることは明らかである。すなわち、著者らが提案する水熱処理は

図5 各元素の溶出率の処理時間依存性, Co (○), Al (■), F (●), Li (□)。

現行の還元焙焼処理の代替となりうる。これにより、焙焼に必要な高温処理温度を大幅に減少 ($1000^\circ\text{C} \rightarrow 200^\circ\text{C}$) させることができる。さらに、処理プロセス全体を考えた場合、乾式製錬工程で排出される廃熱利用が可能と考えられ、それにより水熱処理への新たな熱投入の必要がなくなる可能性もある。

4 複合材料の再生技術の開発

現在、ユーザー側の高度なニーズに応えるために、様々な複合材料が、多くの製品の部材として用いられている。その中には、セラミックスとの複合化により作製された部材も多く存在する。著者らは最近、このような複合材料の再生や資源回収についても検討を進めている。ここでは、著者らが最近着手した電子写真用トナーキャリアの再生処理について紹介する。

現在、身近で欠かせない機器となっているコピー機やレーザープリンターなどの電子写真用機器は、生産・販売企業の努力により、高いリサイクル率を示している。しかしながら、電子写真用機器を構成する様々な部材のうち、トナーキャリアに関しては回収後利用されることなく廃棄されているのが実情である。トナーキャリアとは、電子写真システム中の現像部で、トナーを感光体へ搬送するための磁性粒子である。この粒子は、通常基材となる焼結体磁性粒子の表面を高分子などにより被覆されている。そのため、一定期間使用後に回収されるトナーキャリアには、コーティングの剥離や性能劣化が認められる。しかしながら、多くの場合、被覆材の劣化のみが起り、基材粒子の劣化はほとんど見られない。したがって、基材粒子の特性を損なうことなく被覆材を除去することが出来れば、トナーキャリアの再生利用が可能となる。著者らは、この目的を達成するために、高温・高圧下で“水”が示す「無極性化合物の溶解性の向上」と「イオン積の変化に伴う酸化還元能の上昇」に注目し、溶媒としてクリーンな“水”を用いた水熱処理によりトナーキャリアの再生を試みた。^{27), 28)} 図6に水熱処理前後とさらに超音波処理を施した場合に得られるトナーキャリア表面のSEM観察結果を示す。“水”のみを用いた場合、表面炭素量は減少するものの、表面に残留物が観察される。それに対して、これを超音波処理すると表面の残留物が剥離・除去され、被覆前のキャリア粒子とほぼ同等の表面状態となることがわかった。しかしながら、残留炭素量は

図6 キャリア粒子のSEM画像, (a) 処理前, (b) 水で水熱処理後, (c) 超音波処理後, (d) パージンキャリア, (e) 過酸化水素水存在下での水熱処理後

0.1mass% 以上とまだ多く、バージンキャリアとしての利用は困難である。これらの結果は、“水”のみでは被覆高分子を十分に分解できないことを示唆している。酸化分解反応の促進を目的として過酸化水素水の添加を行ったところ、残留炭素量を 0.1mass% 以下に大幅に低減することが可能となった。また、過酸化水素水の添加は、超音波処理による機械的剥離操作を必要としなかった。こうして得られた再生処理済キャリア粒子の磁気特性を測定したところ、バージンキャリアとほぼ同等の特性を示した。以上のことから、過酸化水素水を用いた水熱処理を施すことにより、使用済トナーキャリアを再生利用可能なキャリア粒子として回収できることが明らかとなった。

5 さ い ご に

これまで述べてきたように、現在構造用および機能性セラミックス材料の多くは、優れた機械的強度や化学的安定性をもつため、再利用やリサイクルには多くの場合製造時以上のエネルギーを必要とし、それに伴い採算性もよくないと考えられてきた。しかしながら、地下資源や鉱物資源をもたず、そのほとんど 100% を輸入に頼っているわが国では、国内産業への資源の安定供給の観点から、セラミックス材料スクラップからの希少・有価・有害元素のリサイクルおよび資源回収技術の確立は急務である。著者らは、すでに本稿で述べてきたように、いくつかのセラミックス材料のリサイクルもしくは資源回収技術を提案してきた。しかし、資源循環型の産業形態を確立するためには、個別の技術課題の解決はもちろんのこと、開発した個別技術を有効に活用するための社会システムを産官学の枠を超えて構築していくことが重要である。そのためには、理学や工学的な立場からだけでなく、経済学・法学・政治学などを専門とする研究者との協力が必須である。

参 考 文 献

- 1) Japan Society of Waste Management Experts, “Haikibutsu Handbook”, pp.515-518 (1997) Ohm-Sya Shuppan Kyoku.
- 2) Japan Society of Energy and Resources, “Handbook of Energy and Resources”, pp.1011-1130 (1997) Ohm-Sya Shuppan Kyoku.
- 3) Japan Official Data, “Energy and Resources”, pp.170-190 (2000) Sangyo Gijyutu Kaigi.
- 4) Nippon Steel Corporation, “Sustainability Report” (2003).
- 5) Toyota Motor Corporation, “Environmental & Social Report” (2003).
- 6) NGK Insulators Ltd., “Environmental and Social Responsibility Report” (2003).
- 7) NGK Spark Plug Co., Ltd., “ECO report” (2003).
- 8) AIST, “synergy ceramics”, (2003) GIHODO SHUPPAN Co., Ltd..
- 9) Y. Arai and T. Yasue, “Fine Ceramics no Kouzou to Bussei” (2004) GIHODO SHUPPAN Co., Ltd.
- 10) Sui Netsu Handbook Hensyuu-inn-kai, “Sui Netsu Handbook”, pp.505-630 (1997) GIHODO SHUPPAN Co., Ltd.
- 11) T. Sako, “Chou Rinkai Ryuutai”, pp.69-107 (2001) Agune Syou Fuu Sya.
- 12) K. Arai, “Chou Rinkai Ryuutai no Kankyou Riyou Gijyutu” (1999) NTS.
- 13) K. Yajima and T. Yamaguchi, “Youyuu Aen to WC-Co Choukou Goukin no Sougo Sayou”, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol.27, pp.112-118 (1980).
- 14) JAPAN CEMENTED CARBIDE TOOL MANUFACTURERS' ASSOCIATION, “Choukou Goukin Scrap no Recycle Chousa”, pp.6-11 (1997).
- 15) N. Yamazaki, “Choukou Goukin no Saisei Houhou”, JP 10-30130 (1998).
- 16) N. Yamazaki, “Choukou Goukin no Saisei Syori Houhou”, JP 11-60227 (1999).
- 17) R. Sasai, A. Santo, T. Shimizu, T. Kojima and H. Itoh, “Development of New Recycling System of WC-Co Cermet Scraps”, Waste Management and the Environmental, edited by D. Almorza, C. A. Brebbia and V. Popov, pp.3-12 (2002) WIT press.
- 18) N.-F. Gao, R. Sasai, H. Itoh and Y. Suzumura, “Recycling of WC-Co Cermet by Hydrothermal Treatment in Acidic Aqueous Solution”, J. Ceram. Soc. Jpn., Vol.112, pp.S1378-S1392 (2004).
- 19) T. Kojima, T. Shimizu, R. Sasai and H. Itoh, “Recycling Process of WC-Co Cermets by Hydrothermal Treatment”, J. Mater. Sci., Vol.40, pp.5167-5172 (2005).
- 20) M. Yoshimura, “Zirconia Ceramics 11” (1991) Uchida Roukaku ho.
- 21) S. Hori, “Kyoujin Ceramics” (1990) Uchida Roukaku ho.
- 22) S. Lawson, “Environmental Degradation of Zirconia Ceramics”, J. Eur. Ceram. Soc., Vol.15, pp.485-503 (1995).
- 23) K. Machida, M. Masuda, M. Itoh and T. Hirokawa, “Effective Recovery of Nd-Fe-B Sintered Magnet Scrap Powders as Microwave Absorbing Materilas”, Chem. Lett., Vol.32, pp.658-659 (2003).
- 24) K. Machida, M. Masuda, S. Suzuki, M. Itoh and T. Hirokawa, “Effective Recovery of Nd-Fe-B Sintered Magnet Scrap Powders as Isotropic Bonded Magnets”, Chem. Lett., Vol.32, pp.628-629 (2003).
- 25) T. Itakuda, R. Sasai and H. Itoh, “Resource Recovery from Nd-Fe-B Sintered Magnet by Hydrothermal Treatment”, J. Alloy Comp., Vol.408-412, pp.1382-1385 (2006).
- 26) T. Itakura, R. Sasai and H. Itoh, “Precipitation Recovery of Boron from Wastewater by Hydrothermal Mineralization”, Water Res., Vol.39, pp.2543-2548 (2005).
- 27) NANKAIKOGYO, Inc., “Denshi Syashin you Carrier no Syori hou”, JP. 2004-55216 (2004).
- 28) NANKAIKOGYO, Inc., “Denshi Syashin you Carrier no Syori hou”, JP. 2006-028391 (2006).