



Title	Na <sub>20</sub> -K <sub>20</sub> -Pb <sub>0</sub> -Si <sub>02</sub> 4成分系ガラスにおける軟化および流動性
Author(s)	松下, 徹; Matsushita, Toru
Citation	北海道大學工學部研究報告, 77, 99-108
Issue Date	1975-10-04
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41311">https://hdl.handle.net/2115/41311</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	77_99-108.pdf



## Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> 4成分系ガラスにおける 軟化および流動性

松下 徹\*

(昭和50年3月10日受理)

### Softening and Fluidifying Properties of Glasses in the System Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>

Toru MATSUSHITA

(Received March 10, 1975)

#### Abstract

It was previously reported by the author that the glasses in the systems  $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$  and  $x\text{K}_2\text{O}\cdot(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$  had a wide and narrow glass-formation range, respectively. The purpose of this paper is to investigate the suitable chemical composition of the glasses in the systems  $x\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{K}_2\text{O}\cdot(1-n-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$  [ $0\leq n\leq 0.3$ ] and  $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(n-x)\text{K}_2\text{O}\cdot(1-n)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$  [ $0.2\leq n\leq 0.7$ ] for the binder glass of the glass bonded fluorphlogopite mica.

Softening temperature  $T_1$  [viscosity approx.  $5\times 10^7$  poise] and fluidifying temperature  $T_2$  [viscosity approx.  $3\times 10^2$  poise] of glasses were measured by use of a simple method, and  $B$ , a value proportional to the activation energy of glass viscosity, was calculated by the equation of viscosity:  $\eta = A \exp(B/T)$ . This paper deals with an effect of glass composition on  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $B$  and a devitrifying property of the glasses.

A crystal of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  or  $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{PbO}\cdot 2\text{SiO}_2$  was deposited from the glasses with a composition in the range of  $x > 0.5$  or  $(n-x) > 0.2$ , respectively.

Of the glasses in the system  $x\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{K}_2\text{O}\cdot(1-n-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $T_1$  decreased with an increase in  $x$ , and  $T_2$  decreased and increased with an increase in  $x$  in the region of  $x$  less and more than 0.5, respectively. As  $x$  increased  $B$  decreased linearly, and the decreasing rate of  $B$  with  $x$  decreased in proportion to an increase in  $n$ .

Of the glasses in the system  $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(n-x)\text{K}_2\text{O}\cdot(1-n)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ , the glasses had a high devitrifying property and  $T_1$  near  $T_2$  within a certain range of a low  $x$  value. As  $x$  increased  $T_1$  decreased rapidly to a constant value and the devitrifying property of glasses was reduced. In the region of  $x$  less and more than 0.5,  $T_2$  decreased and increased with an increase in  $x$ , respectively. As  $x$  increased  $B$  increased linearly, and the increasing rate of  $B$  with  $x$  had its maximum in the case of  $n\approx 0.35$ .

The composition range giving an undevitrifying glass was less than 0.5 of  $x$  and 0.1 of  $(n-x)$ , and this range agreed with the range having low values of  $T_2$ . Thus it was concluded that this range is the suitable one in the system  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-PbO-SiO}_2$  for the binder glass of the glass bonded fluorphlogopite mica.

\* 工学部応用化学科

## 1. 緒 言

PbO-SiO<sub>2</sub> 系ガラス<sup>1)</sup>の中で、軟化および流動温度が低く、結晶化しにくいガラス組成 PbO·SiO<sub>2</sub> 中の PbO をアルカリ金属酸化物 (Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) で置換した  $xR_2O \cdot (1-x)PbO \cdot SiO_2$  系<sup>2)</sup>, 2 価金属酸化物 (MgO, ZnO, CdO, CaO) で置換した  $xRO \cdot (1-x)PbO \cdot SiO_2$  系<sup>3)</sup> および PbO-SiO<sub>2</sub> 系中の SiO<sub>2</sub> を B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で置換した PbO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系<sup>4)</sup> ガラスに対する軟化および流動性についてはすでに報告した。

$xR_2O \cdot (1-x)PbO \cdot SiO_2$  系においては, R<sub>2</sub>O が Li<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O の場合には  $x$  が小さい, すなわち PbO に対する置換量が少ない場合でも結晶しやすかったが, Na<sub>2</sub>O の場合には多量の置換でも透明なガラスが得やすかった。そこで, PbO·SiO<sub>2</sub> 中の PbO を Li<sub>2</sub>O と Na<sub>2</sub>O で同時に置換した組成のガラスに対する軟化および流動性を調べた結果についてはすでに報告した<sup>5)</sup>。

本報告では PbO を K<sub>2</sub>O と Na<sub>2</sub>O で同時に置換した組成のガラスにつき, 軟化温度, 流動温度およびガラス化しやすさなどを検討した。

## 2. 実験方法

原料には Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PbO (いずれも試薬 1 級) および SiO<sub>2</sub> (ガラス原料用精製ケイ砂) を用いた。試料の調製法, 軟化温度  $T_1$  (この時の粘度は約  $5 \times 10^7$  poise) および流動温度  $T_2$  (この時の粘度は約  $3 \times 10^2$  poise) の測定法, 粘度の式  $\eta = Ae^{B/T}$  からの  $B$  の求め方, ガラス中に析出した結晶の同定法などはすべて既報<sup>2)~5)</sup> と同じ方法を用いた。

## 3. 実験結果および考察

K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの PbO を Na<sub>2</sub>O で置換した組成  $xNa_2O \cdot nK_2O \cdot (1-n-x)PbO \cdot SiO_2$  系 [ $0 \leq n \leq 0.3$ ] および K<sub>2</sub>O を Na<sub>2</sub>O で置換した組成  $xNa_2O \cdot (n-x)K_2O \cdot (1-n)PbO \cdot SiO_2$  系 [ $0.2 \leq n \leq 0.7$ ] のガラスにつき測定を行なった。

これらの系のガラスの中で, Na<sub>2</sub>O が 0.5 モル以上の組成では Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> が, K<sub>2</sub>O が 0.2 モル以上の組成の場合には K<sub>2</sub>O·2PbO·2SiO<sub>2</sub> が結晶化しやすかった。また, PbO が 0.5 モル以下 (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O が 0.5 モル以上) の組成のガラスでは吸湿性を示すものが多く, 特に K<sub>2</sub>O は吸湿性を著しく増加させた。

### 3.1 $xNa_2O \cdot nK_2O \cdot (1-n-x)PbO \cdot SiO_2$ 系の場合

この系における  $x$  と  $T_1$ ,  $T_2$  および  $B$  の関係を Fig. 1 に示す。Fig. 中には,  $T_1$ ,  $T_2$  および  $B$  の値をそれぞれ四角, 三角および丸印で示した。また, 昇温途中でガラス中に結晶の析出が認められた概略の温度範囲を点線で示した。また, 昇温にあたって一旦軟化した後, 結晶化が進んでふたたび固化した温度を黒楕円印で示した。

$n=0$  の場合には  $x$  が増すとともに  $T_1$ ,  $T_2$  は低下したが,  $x$  が 0.4 以上になると, 逆に上昇して結晶しやすくなった。 $n=0.1$  の場合には,  $T_1$  は  $x$  とともにわずかに低下し,  $T_2$  は余り大きくは変化しないが,  $x$  が 0.4 以上になると上昇して結晶しやすくなった。 $n=0.2$  の場合には, 測定前後の試料はすべて結晶化しており, 温度上昇とともに一旦軟化した後, ふたたび結晶化が進んで固化し, さらに温度が上昇するとふたたび軟化した。 $T_1$  と  $T_2$  は  $x$  とともにわずかに低下する傾向を示した。 $n=0.3$  の場合にも, 測定前後のガラスは結晶化していた。 $x=0$  の組成は著しく結晶化しやすく,  $T_1$  と  $T_2$  の温度差は小さいが,  $x=0.1$  になると  $T_1$  のみが急激に低下し,  $x$  がそれ以上増加しても  $T_1$  はほとんど変化しなかった。 $T_2$  は  $x$  とともに徐々に低下した。 $n=$

0.4 の場合には、ガラスはすべて結晶化しており、 $x$  に対する  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $B$  の関係はきわめて不規則であったので、図には示さなかった。

ガラスが結晶化しやすい  $n=0.3$  で  $x=0$  なる組成および  $n=0.4$  なる組成の場合を除くと、 $B$  の値は  $x$  とともに直線的に増加または減少した。これらの直線は  $B=ax+b$  なる一般式で示すことができるので、実験式を求めると、

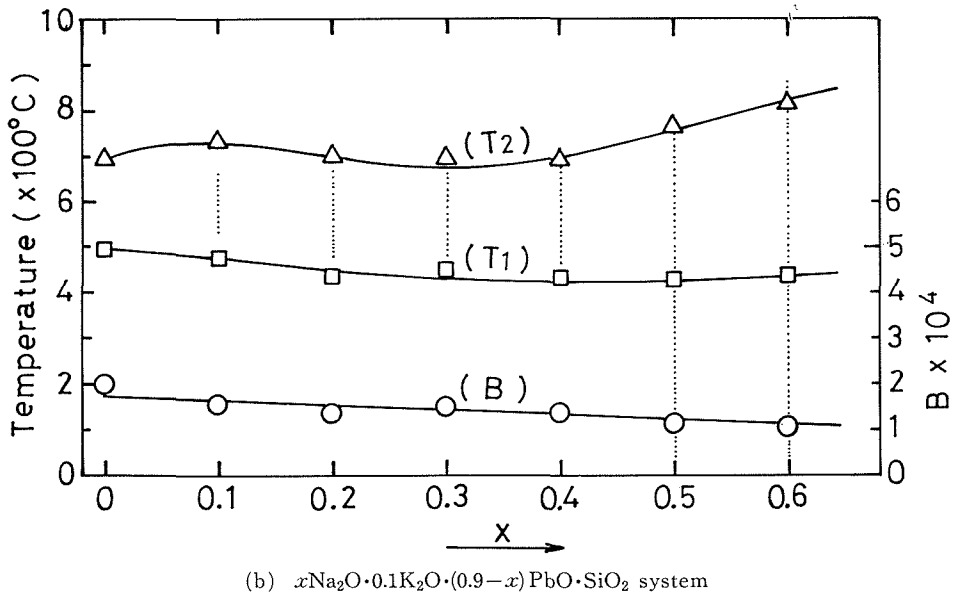
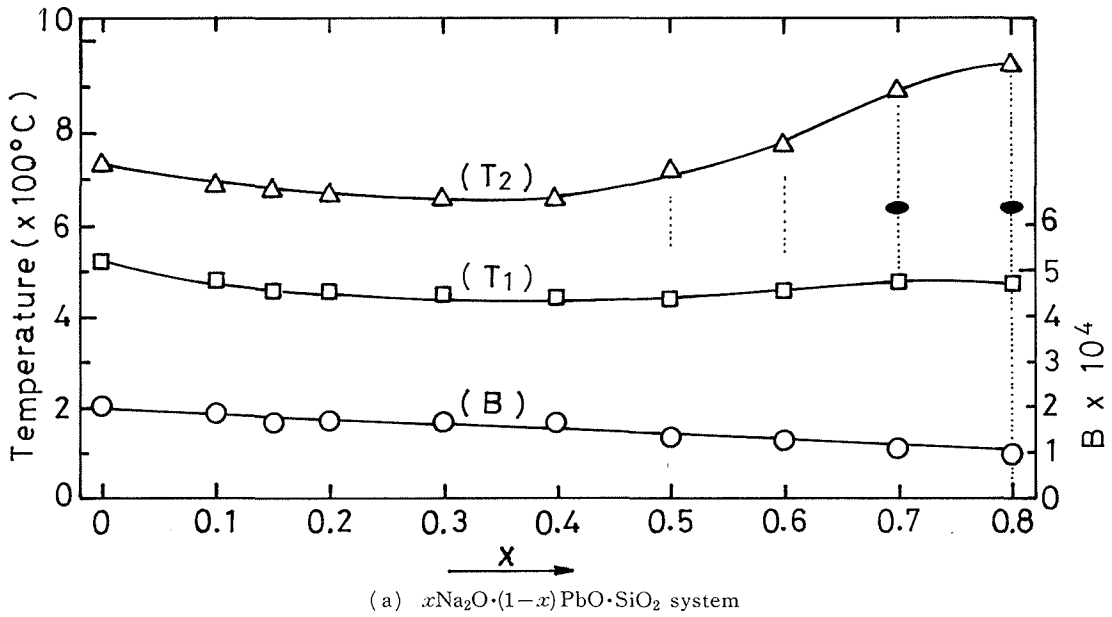
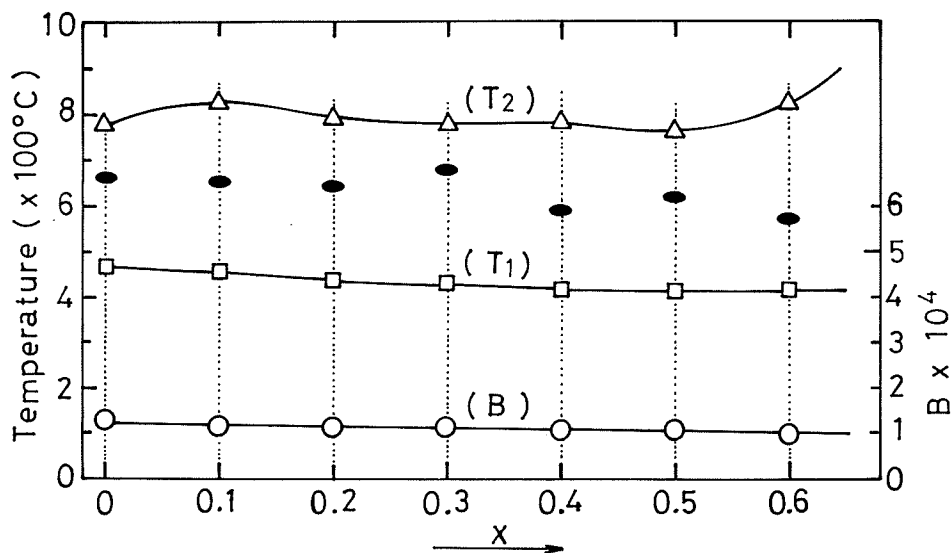
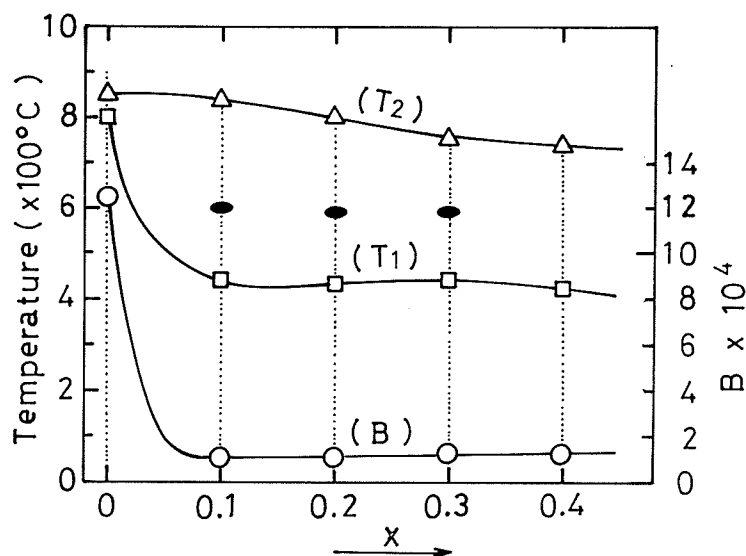


Fig. 1. Composition dependence of  $T_1$ ,  $T_2$  and  $B$  of glasses in the system  $x\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{K}_2\text{O}\cdot(1-n-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$

(c)  $x\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.2\text{K}_2\text{O}\cdot (0.8-x)\text{PbO}\cdot \text{SiO}_2$  system(d)  $x\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.3\text{K}_2\text{O}\cdot (0.7-x)\text{PbO}\cdot \text{SiO}_2$  system

$$n = 0 \text{ の場合} \quad B = -1.17 \times 10^4 x + 1.96 \times 10^4$$

$$n = 0.1 \text{ の場合} \quad B = -1.01 \times 10^4 x + 1.71 \times 10^4$$

$$n = 0.2 \text{ の場合} \quad B = -0.39 \times 10^4 x + 1.22 \times 10^4$$

$$n = 0.3 \text{ の場合} \quad B = 0.75 \times 10^4 x + 0.94 \times 10^4$$

これらの式中の  $a$  および  $b$  の値を  $n$  に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す。  $a$  の値は  $n$  とともに直線的に増加し、  $b$  の値は直線的に減少した。実験式を求めると、

$$a = 6.13 \times 10^4 n - 1.40 \times 10^4$$

$$b = -3.78 \times 10^4 n + 2.02 \times 10^4$$

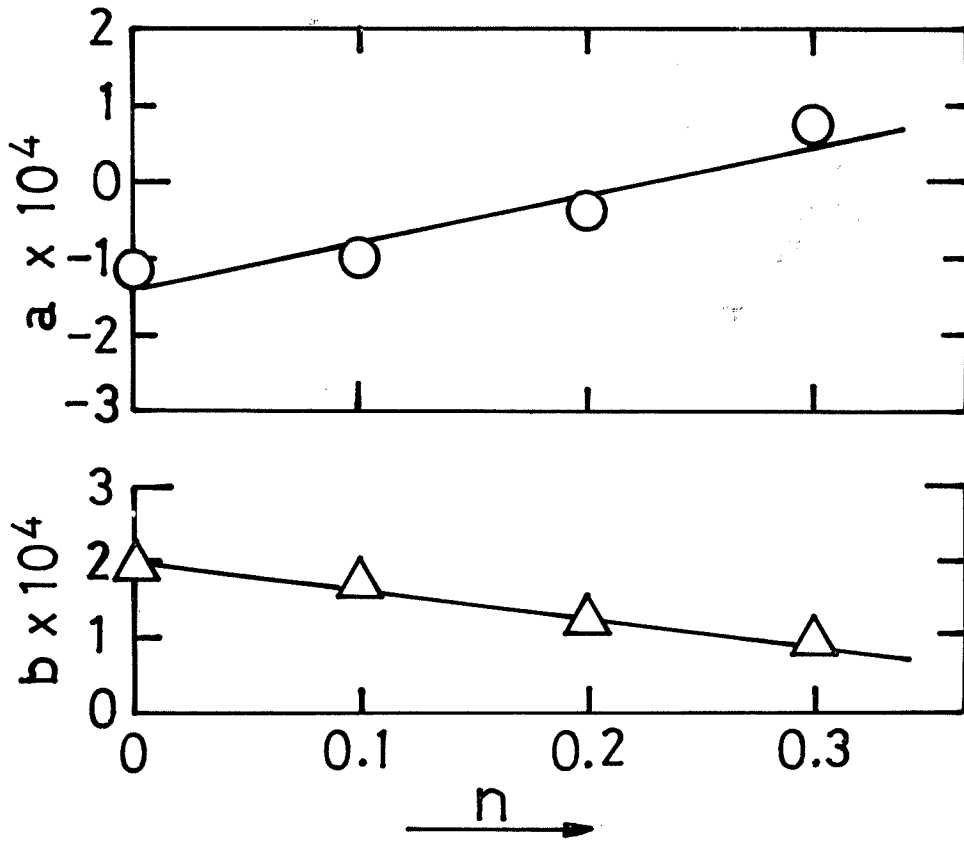


Fig. 2. Composition dependence of "a" and "b" of glasses in the system  $x\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{K}_2\text{O}\cdot(1-n-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$

"a", "b": constant in the equation, " $B=ax+b$ "

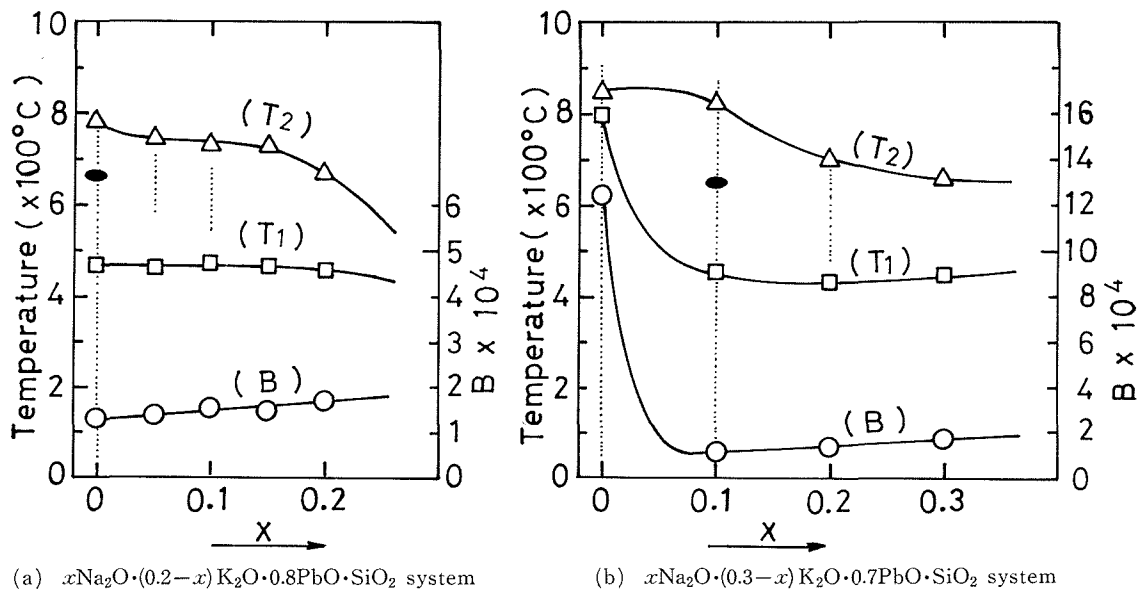
以上の結果をまとめると、PbOをNa<sub>2</sub>Oで置換すると、粘度の活性化エネルギーに比例するBの値は減少する。これは前報<sup>2),5)</sup>と同様に、PbOよりNa<sub>2</sub>Oの方がガラスに対する強い網目切断力を有するためと考えられる。また、Na<sub>2</sub>O置換によるBの減少率はnが大きい、すなわちK<sub>2</sub>Oの量が多い場合ほど小さくなる。K<sub>2</sub>Oのガラス網目切断力は本来Na<sub>2</sub>Oより幾分小さいと考えられるが、 $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系と $x\text{K}_2\text{O}\cdot(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系を比較した場合には、Na<sub>2</sub>OよりK<sub>2</sub>Oの方がBを減少させる効果が大きかったため、その理由として、K<sub>2</sub>O系の場合にはK<sub>2</sub>O·2PbO·2SiO<sub>2</sub>が結晶化するためと考えた<sup>2)</sup>。本実験の場合にも、K<sub>2</sub>Oが多い場合にK<sub>2</sub>O·2PbO·2SiO<sub>2</sub>が結晶化しやすかったため、K<sub>2</sub>Oの量が多い場合ほどK<sub>2</sub>OによるBの減少効果が支配的となって、Na<sub>2</sub>O置換によるBの減少率が小さくなったものと思われる。

### 3.2 $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(n-x)\text{K}_2\text{O}\cdot(1-n)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系の場合

この系の結果をFig. 3に示す。xが小さい組成では、ほとんどの場合K<sub>2</sub>O·2PbO·2SiO<sub>2</sub>が著しく結晶化しやすく、xが増すほどガラス化しやすい傾向を示した。n=0.2の場合には、T<sub>1</sub>とT<sub>2</sub>はxとともに低下した。n=0.3~0.6の場合には、T<sub>2</sub>はxとともに徐々に低下したが、T<sub>1</sub>はある温度まで急激に低下して、それ以上xが増してもほぼ一定の温度となった。n=0.7の場合には、T<sub>1</sub>は一旦急激に低下し、それ以上xを増すと徐々に上昇した。T<sub>2</sub>はxとともに徐々に上昇した。

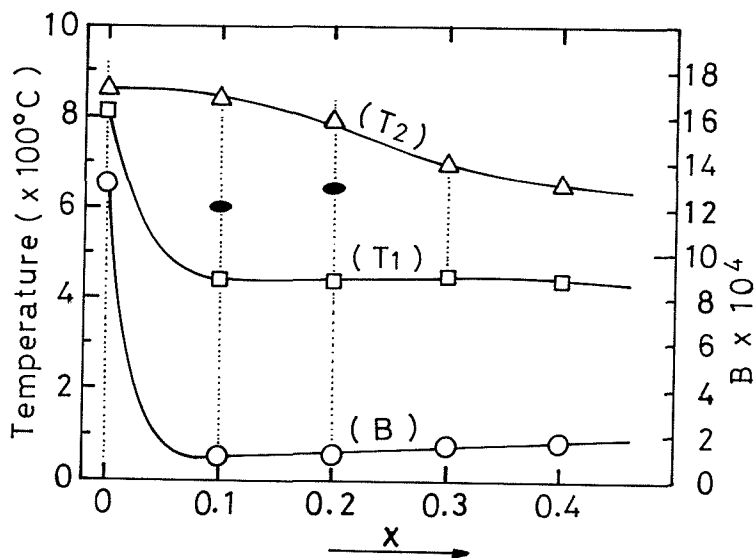
3.1の結果も含めて以上の結果を総合すると、 $K_2O$ が0.2モル以上の組成では $K_2O \cdot 2PbO \cdot 2SiO_2$ が結晶化するが、特に0.3モル以上になると結晶化が著しくなって、 $T_1$ は急激に上昇して $T_2$ に接近する傾向を示した。これに対して、 $Na_2O$ を導入すると、 $T_1$ 、 $T_2$ ともに低下するが、特に $T_1$ は一旦急激に低下してその後はほぼ一定となって、ガラスは結晶化しにくくなる傾向を示した。しかし、 $Na_2O$ が0.5モル以上になると、 $Na_2SiO_3$ が結晶化しやすくなって、 $T_2$ のみが上昇する傾向を示した。

$x$ が小さくて、 $K_2O \cdot 2PbO \cdot 2SiO_2$ が著しく結晶化しやすい場合には $B$ の値は大きくなった。



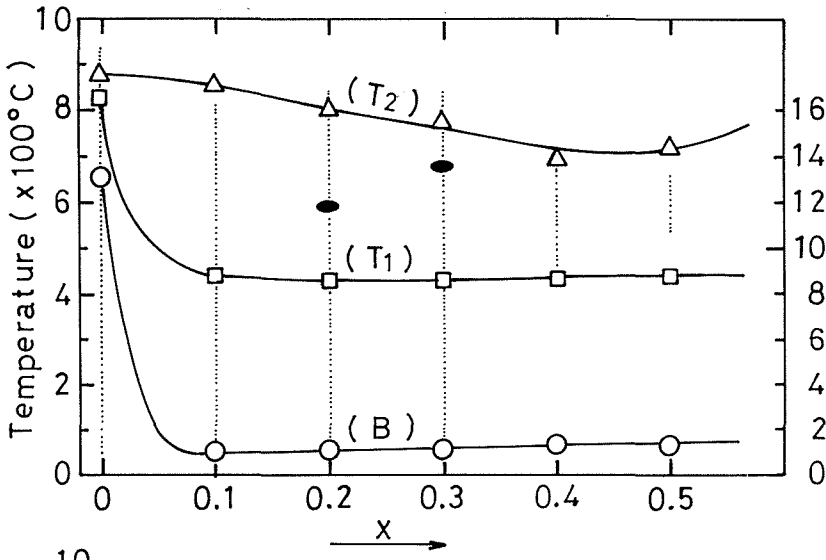
(a)  $xNa_2O \cdot (0.2-x)K_2O \cdot 0.8PbO \cdot SiO_2$  system

(b)  $xNa_2O \cdot (0.3-x)K_2O \cdot 0.7PbO \cdot SiO_2$  system

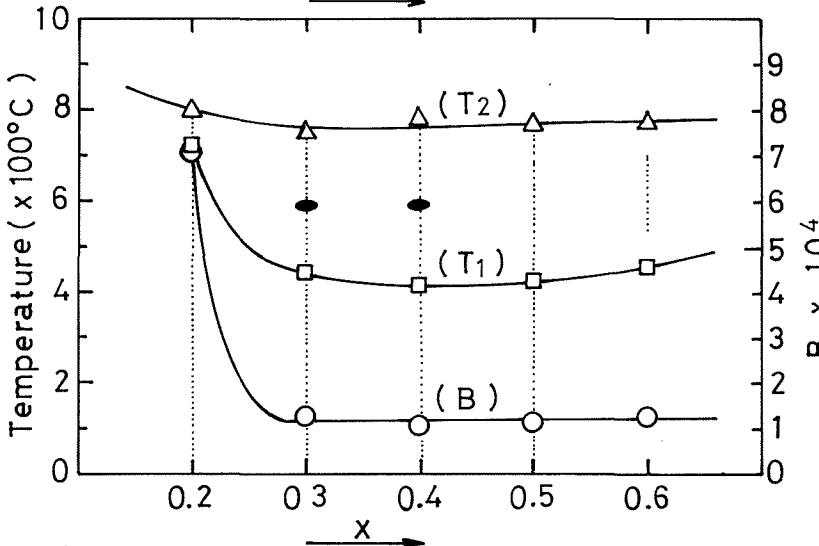


(c)  $xNa_2O \cdot (0.4-x)K_2O \cdot 0.6PbO \cdot SiO_2$  system

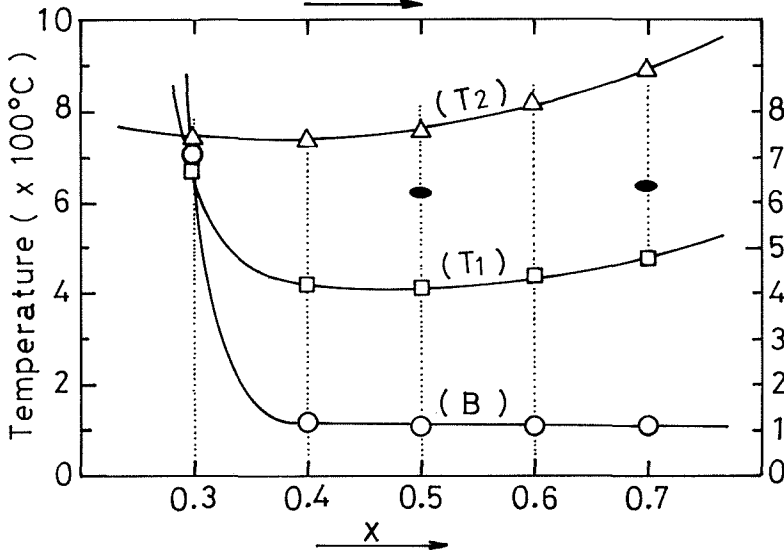
Fig. 3. Composition dependence of  $T_1$ ,  $T_2$  and  $B$  of glasses in the system  $xNa_2O \cdot (n-x)K_2O \cdot (1-n)PbO \cdot SiO_2$



(d)  
 $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(0.5-x)\text{K}_2\text{O}\cdot$   
 $0.5\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$  system



(e)  
 $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(0.6-x)\text{K}_2\text{O}\cdot$   
 $0.4\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$  system



(f)  
 $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(0.7-x)\text{K}_2\text{O}\cdot$   
 $0.3\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$  system

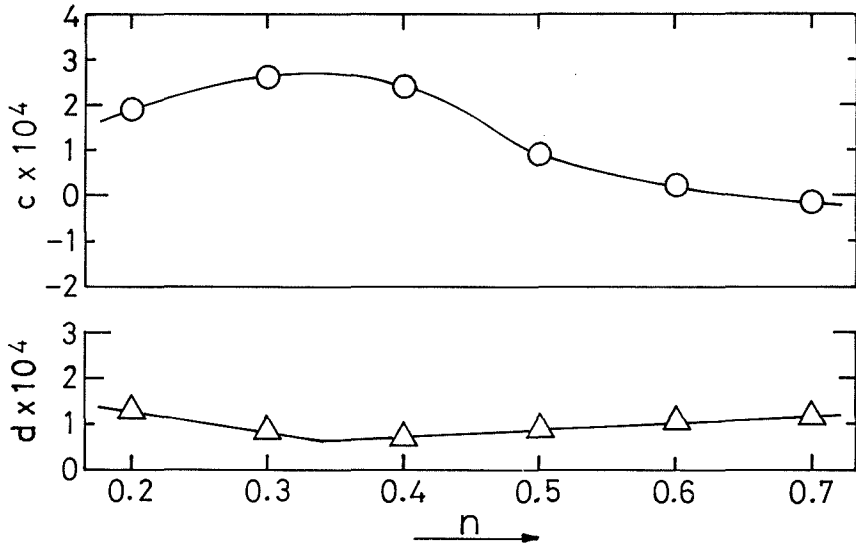


Fig. 4. Composition dependence of "c" and "d" of glasses in the system  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (n-x)\text{K}_2\text{O} \cdot (1-n)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$   
 "c", "d": constant in the equation, " $B=cx+d$ "

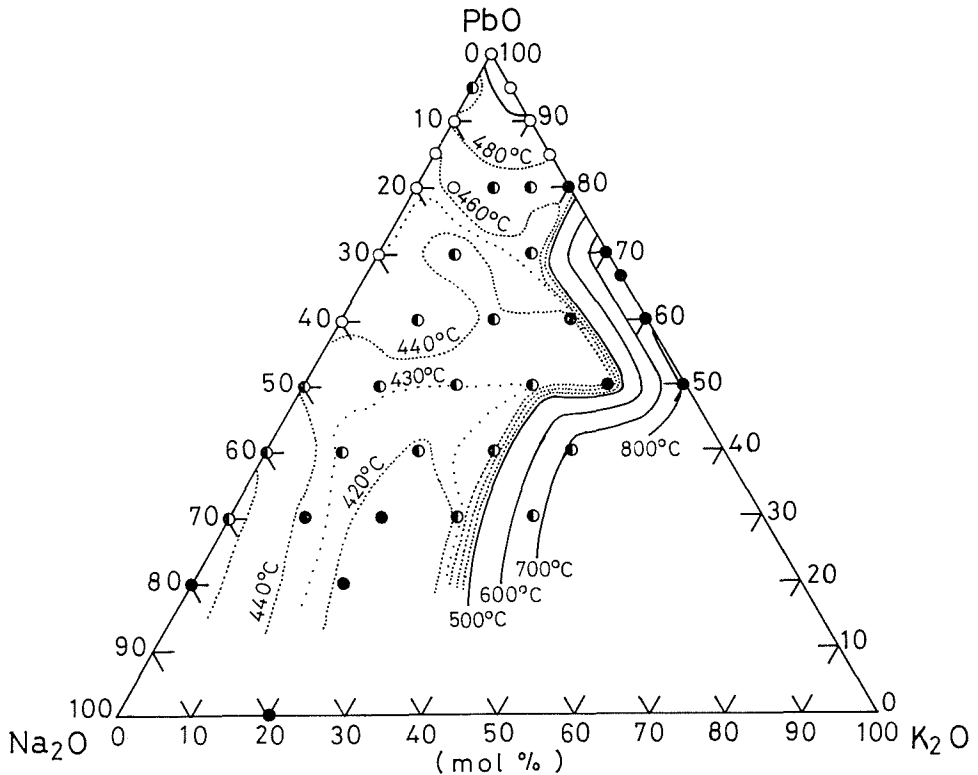


Fig. 5. Isothermal lines of  $T_1$  of glasses in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ .  
 $\text{SiO}_2$  is neglected ( $\text{SiO}_2$  content is constant)  
 ○: undevitrify    ⊙: slightly devitrify    ●: devitrify

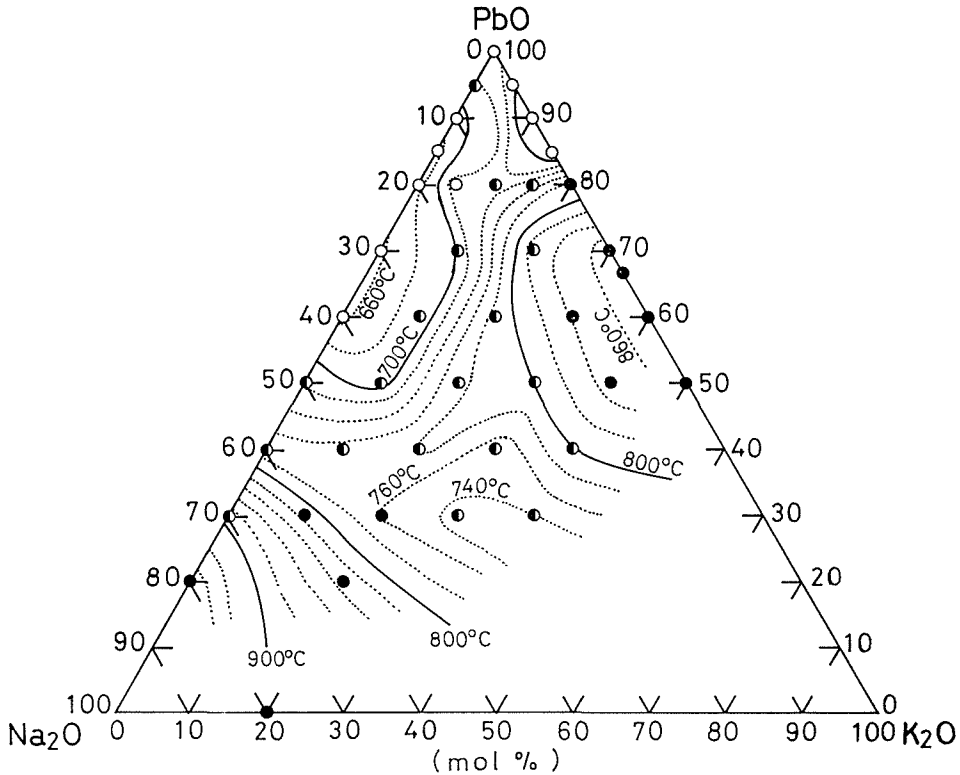


Fig. 6. Isothermal lines of  $T_2$  of glasses in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>.

SiO<sub>2</sub> is neglected (SiO<sub>2</sub> content is constant)

○: undevitrify ◐: slightly devitrify ●: devitrify

$x$ が増加すると、 $B$ の値は一旦急激に減少し、その後は $x$ とともに直線的に増加したが、特に $n=0.7$ の場合には直線的に減少した。これらの直線部分は $B=cx+d$ なる一般式で示されるので、実験式を求めると、

$n = 0.2$ の場合	$B = 1.9_1 \times 10^4 x + 1.2_9 \times 10^4$
$n = 0.3$ の場合	$B = 2.6_3 \times 10^4 x + 0.8_6 \times 10^4$
$n = 0.4$ の場合	$B = 2.4_3 \times 10^4 x + 0.7_2 \times 10^4$
$n = 0.5$ の場合	$B = 0.9_1 \times 10^4 x + 0.9_0 \times 10^4$
$n = 0.6$ の場合	$B = 0.2_3 \times 10^4 x + 1.0_7 \times 10^4$
$n = 0.7$ の場合	$B = -0.1_5 \times 10^4 x + 1.1_8 \times 10^4$

これらの式の中の $c$ および $d$ の値を $n$ に対してプロットした結果をFig.4に示す。Fig.から明らかのように、 $n$ すなわち置換されるK<sub>2</sub>Oの量が増すと、Na<sub>2</sub>O置換による $B$ の増加率は増加し、 $n$ が約0.35あたりで最高値を示し、 $n$ がそれ以上増すと増加率は逆に減少した。この $B$ の増加率が最高となる $n$ が0.35の組成で、Na<sub>2</sub>Oで置換する前の組成の場合には、K<sub>2</sub>Oが0.35モルであるのに対してPbOは0.65モルとなるので、そのモル比はK<sub>2</sub>O・2PbO・2SiO<sub>2</sub>中のK<sub>2</sub>O:PbOの比にほぼ等しい。したがって、K<sub>2</sub>O・2PbO・2SiO<sub>2</sub>が結晶化しやすいと思われる $n$ が0.35に近い組成の場合ほどK<sub>2</sub>Oによるガラス網目の切断力が大きくなり、その結果として、 $B$ を減少させる力も大きくなるものと推察される。このように、 $B$ を減少させる力の大きなK<sub>2</sub>OをNa<sub>2</sub>Oで置換すると、 $B$ は大きく増加するものと考えられる。

### 3.3 Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, PbO を同時に変化させた場合

ここで用いた系はすべて SiO<sub>2</sub> が 1 モルで一定であるので, SiO<sub>2</sub> を考慮に入れないで, この系を Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-PbO 3 成分系図で表わし, T<sub>1</sub> と T<sub>2</sub> に対する等温線を描いた結果をそれぞれ Fig. 5, Fig. 6 に示す。Fig. 中の等温線は各測定点間における温度が組成変化に比例するとみなして求めた。また Fig. 中には, ガラス中に結晶の析出が認められなかった組成, わずかに結晶化した組成および著しく結晶化しやすかった組成をそれぞれ白丸, 半黒丸および黒丸印で示した。

Fig. において, 透明なガラスが得られた組成範囲は Na<sub>2</sub>O が 50 mol% 以下で, かつ K<sub>2</sub>O が約 10 mol% 以下の範囲であった。Fig. 5 中の T<sub>1</sub> に対する等温線は複雑な図形となった。また, K<sub>2</sub>O が約 30 mol% 以上の範囲では T<sub>1</sub> が急激に上昇した。Fig. 6 の T<sub>2</sub> に対する等温線においては, T<sub>2</sub> が最低になる組成の位置は PbO-Na<sub>2</sub>O 線上にあって, Na<sub>2</sub>O が 30~40 mol%, PbO が 70~60 mol% 付近にあった。また, T<sub>2</sub> が最高になる組成の位置は PbO-K<sub>2</sub>O 線上で, K<sub>2</sub>O が 30~40 mol%, PbO が 70~60 mol% 付近にあった。この最高点における K<sub>2</sub>O:PbO の比は上記の析出結晶 K<sub>2</sub>O·2PbO·2SiO<sub>2</sub> 中における K<sub>2</sub>O:PbO 比にほぼ一致する。

## 4. 結 言

$x\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{K}_2\text{O} \cdot (1-n-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  系および  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (n-x)\text{K}_2\text{O} \cdot (1-n)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  系のいずれの場合も, Na<sub>2</sub>O が 0.5 モル以上の組成では Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> が, K<sub>2</sub>O が 0.2 モル以上の組成では K<sub>2</sub>O·2PbO·2SiO<sub>2</sub> が結晶化した。また, PbO が 0.5 モル以下 (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O が 0.5 モル以上) の組成では吸湿性のガラスが得られた。

$x\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{K}_2\text{O} \cdot (1-n-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  系において,  $n=0\sim 0.2$  の範囲では  $x$  の増加とともに T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> はともに低下するが,  $x$  が 0.5 以上では T<sub>2</sub> のみが増加した。粘度の活性化エネルギーに比例する  $B$  の値は  $x$  とともに直線的に減少するが, その減少率は  $n$  とともに直線的に減少した。

$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (n-x)\text{K}_2\text{O} \cdot (1-n)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  系においては,  $x$  が小さい組成では著しく結晶化しやすく, T<sub>1</sub> は T<sub>2</sub> に近い値になった。 $x$  が増加すると, 結晶化性が低下するとともに T<sub>1</sub> はある温度まで急激に低下するが, その後はほぼ一定となった。一方, T<sub>2</sub> は  $x$  とともに徐々に低下するが,  $x$  が 0.5 以上になるとふたたび上昇した。 $B$  の値は, 著しく結晶化しやすい組成の場合を除くと,  $x$  とともに直線的に増加するが, その増加率は  $n$  が約 0.35 で最高値を示した。

以上の事から, ガラスの粘度の活性化エネルギーは PbO を Na<sub>2</sub>O で置換すると減少し, K<sub>2</sub>O を Na<sub>2</sub>O で置換すると増加したので, ガラスの網目を切断する力は K<sub>2</sub>O が最大で, 次が Na<sub>2</sub>O, PbO の順である。K<sub>2</sub>O による網目切断力は  $n$  が約 0.35 の時すなわち, K<sub>2</sub>O:PbO が約 1:2 の時最大で, この比は K<sub>2</sub>O·2PbO·2SiO<sub>2</sub> 中の K<sub>2</sub>O:PbO 比にほぼ一致する。

SiO<sub>2</sub> を考慮外として, Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-PbO 3 成分系図で表わすと, 透明なガラスが得られる組成範囲は Na<sub>2</sub>O が約 50 mol% 以下で, かつ K<sub>2</sub>O が約 10 mol% 以下の範囲であった。この範囲は T<sub>2</sub> の低い組成範囲とほぼ一致した。 (1973 年 4 月, 日本化学会第 28 春季年会講演)

## 参 考 文 献

- 1) 松下 徹, 長谷川昭二: 特許第 518849 号 (昭和 43 年 5 月 18 日), 第 535697 号 (昭和 44 年 1 月 14 日).  
松下 徹, 佐瀬正江, 野村 力, 長谷川昭二: 特許第 519419 号 (昭和 43 年 2 月 4 日).
- 2) 松下 徹: 北大工学部研究報告, 71 (1974), p. 145.
- 3) 松下 徹: 北大工学部研究報告, 72 (1974), p. 83.
- 4) 松下 徹: 北大工学部研究報告, 75 (1975), p. 137.
- 5) 松下 徹: 北大工学部研究報告, 76 (1975), p. 109.