

シラスの工業的利用に関する研究 (第17報)

シラスガラス—カルシウム—マグネシア系ガラスの結晶化

島田欣二・福重安雄・留守成人・室屋道子

(受理 昭和56年5月29日)

STUDIES ON THE INDUSTRIAL APPLICATION OF SHIRASU (Report 17)

On the Crystallization of the Glass in the System
Shirasu Volcanic Glass (SVG)-CaO-MgO

Kinji SHIMADA, Yasuo FUKUSHIGE, Shigeto RUSU
and Michiko MUROYA

Shirasu volcanic glass (shorten as SVG) separated from the original Shirasu obtained in southern Kyūshū has a fixed chemical composition and contains about 75 % SiO_2 by weight. In this paper, SVG was assumed to be a component and the glass-forming region in the system SVG-CaO-MgO was investigated by quenching the melts produced at 1400~1500°C into cold water. The obtained SVG-CaO-MgO glass crystallized above 900°C. The crystal phases precipitated in the heat-treated SVG-CaO-MgO glass at 1100°C for 1 h were akermanite, diopside and forsterite.

Physical, optical, chemical and thermal properties and bending strength of the glasses were investigated. Results are as follows: apparent density 2.67~2.76 g/cm³, bending strength 539~882 kg/cm², hardness (D. P. H.) 613~713 kg/mm², refractive index 1.578~1.622 ± 0.003, thermal expansion co-efficient (room temperature~700°C) $5.9\sim 9.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. The glasses showed high resistance to alkaline solution, namely the mean weight loss of the glasses which had been treated by 2N-NaOH solution at 100°C for 14 h was so small as to be 0.7 %.

1. 緒 言

シラスは火山ガラスを約70%含み、残部は斜長石、紫蘇輝石、石英および磁鉄鉱などの鉱物から構成されている。シラス中の火山ガラス（以後シラスガラスまたは SVG と呼ぶ）は産出場所の如何を問わず、ほぼ一定の化学組成を示している¹⁾ ので、工業技術的見地からシラスガラスを一成分として取り扱い、SVG-CaO-MgO 系の 1400°C および 1500°C における熔融物を急冷しガラス化領域を求めた²⁾。SVG-CaO-MgO 系ガラスは耐アルカリ性に優れ、GRC (glass-fiber reinforced concrete) 材料として期待されている^{3,4)}。

本報では SVG-CaO-MgO 系ガラスの再加熱による結晶化および同系ガラスの二、三の性質について報

告する。

2. 実 験

2. 1 ガラス化試験

シラスガラスの原土は宮崎県えびの市京町産シラスで、44~350 μm の原土シラスを小形連続焼成用回転式電気炉で1000°Cに数秒間急熱するとシラス中の火山ガラスは発泡して微細中空ガラス球となる⁵⁾。この焼成物を水中に投入すると、火山ガラスは水面に浮上し、長石、石英、輝石および磁鉄鉱などの夾雑物は発泡せずに水底に沈むので容易にシラスガラスが分離される。得られたシラスガラスはさらにポットミルで粉砕して、125 μm 篩を完通させたものを実験に供した。表1に原土シラスおよびシラスガラスの化学組成を示

Table 1 Chemical compositions of volcanic glass in Shirasu (SVG) and original Shirasu (wt%)

	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
Original Shirasu	4.44	72.01	13.01	1.59	1.15	0.43	4.22	3.09	99.94
SVG	0.61	75.66	13.36	0.63	1.73	0.69	4.00	3.27	99.95

す。

SVG-CaO-MgO 系ガラスの CaO および MgO 源としては、それぞれ関東化学薬品社製一級試薬沈降性炭酸カルシウムと塩基性炭酸マグネシウムをそのまま用いた。これらの原料粉末は所定の割合に配合し、めう乳鉢で混合粉碎したのち約1000℃で1時間仮焼した。仮焼後、試料を再びめう乳鉢で粉碎しガラス化実験に用いた。SVG-CaO-MgO 系ガラスは、この配合試料約0.8gを白金製円筒（直径5mm、高さ20mm）に充填して電気炉で1300、1400、および1500℃の各温度に1時間保持したのち、溶融物を白金容器ごと水中に投入急冷し作製した。

急冷試料は肉眼および光学顕微鏡による観察、さらに粉末X線回折を行なった。肉眼および光学顕微鏡による観察、粉末X線回折の結果から完全にガラス化し、結晶相が認められないものだけをガラス化試料とした。

2.2 SVG-CaO-MgO 系ガラスの結晶化

SVG-CaO-MgO 系ガラスの代表的試料を白金板上に載せて、850、870、880、890、900、930、1050、1150および1250℃の各温度に1時間電気炉中で焼成し、SVG-CaO-MgO 系ガラスから析出する結晶相をX線回折により同定した。

2.2.1 X線回折

SVG-CaO-MgO 系ガラス および熱処理ガラスの粉末試料について、東芝製 ADX-103 型X線回折装置を用い、CuK α 線、Ni フィルター、30KV、15mA、時定数2sec、走査速度 2°/min の条件で粉末X線回折を行なった。

2.2.2 示差熱分析

ガラス化試料の結晶化過程を調べるために粉末ガラス試料について、理学電機社製 CN802S2 型卓上標準示差熱天秤を用い、室温から1050℃までの示差熱分析を行なった。基準物質として α -アルミナを用い昇温速度は 10℃/min とした。

2.2.3 赤外線吸収スペクトル

熱処理した結晶化ガラス試料について、日本分光工

業社製赤外分光光度計 R-3 を用い、KBr 錠剤法により 5000~300cm⁻¹ の波数域で赤外吸収スペクトルを測定した。錠剤は試料 1~2mg を乾燥した KBr 約 150mg と混合し、真空下500kg/cm² の加圧下で成形し作製した。

2.2.4 肉眼および光学顕微鏡による観察

得られた塊状ガラスから 10×10×15mm³ の柱状試料を切り出し、このガラスとさらに 900~1000℃で1~3時間熱処理した結晶化ガラスについて、その切断面を肉眼および光学顕微鏡で観察した。

2.3 SVG-CaO-MgO 系ガラスの物理的、化学的性質の測定

2.3.1 密度と吸水率

塊状ガラス試料について水中秤量法⁹⁾により、SVG-CaO-MgO 系ガラスの嵩密度、見掛密度、気孔率および吸水率を測定した。

2.3.2 耐水、耐酸および耐アルカリ性

ガラスの化学的耐久性の試験をドイツガラス工業会法¹⁰⁾に準じて行なった。すなわち、塊状ガラスを粉末にして35メッシュ (297 μ m) と48メッシュ (420 μ m) との間に止まったもの 2.5g を秤量し、アルコールで微粉末を洗い去り、これを 100ml の水とともに内容 200ml の硬質三角フラスコに入れ、還流冷却器を付して沸騰水浴中に12時間保持したのち、内容物を濾過し、蒸発乾固して秤量した。耐酸および耐アルカリ性は浸漬液を水のかわりに N/50-H₂SO₄ および 2N-NaOH水溶液を用いて同様な操作を行ない、その重量減少率から耐水、耐酸および耐アルカリ性を市販のパイレックスガラスと比較した。

2.3.3 熱膨張率

棒状ガラス試料について押し棒式熱膨張計を用いて、常温から750℃までの熱膨張率を測定した。昇温速度は 5℃/min とした。

2.3.4 曲げ強度および硬度

曲げ強度試験は直方体試料を用い、試料中央上部から荷重を加える三点荷重法で測定し、(1)式により曲げ強度を求めた。

$$Tr = 3wl/2bd^2 \dots \dots (1)$$

Tr: 曲げ強度 (kg/cm²), w: 最大荷重 (kg/cm²)

l: 支点間の距離 (cm), b: 試験片の幅 (cm)

d: 試験片の厚さ (cm)

ガラス試料の硬度はビッカースダイヤモンド法により測定し, (2) 式にしたがい算出した⁸⁾.

$$D.P.H. = (2P \sin(1\theta/2))/d^2 \text{ (kg/mm}^2\text{)} \dots \dots (2)$$

p: 荷重 (kg), d: 圧痕の対角線の長さ (mm)

θ : ダイヤモンドの対向する2面間の角度 (136°)

2. 3. 5 屈折率

粉末ガラス試料の屈折率を浸液法⁹⁾により測定した。使用した浸液は測定のために20°CにおいてK型屈折計を用いて補正した。

3. 実験結果および考察

3. 1 ガラス化領域

2・1の方法により, SVG-CaO-MgO系の1400°Cおよび1500°Cにおける溶融物を急冷し, 得られるガラス化試料の生成領域を図1に示す。図1中の数値はバッチ試料の配合比を示した試料番号で, 図中の○印は完全にガラス化した試料でその生成領域をガラス化領域とした。溶融物を急冷しても完全なガラスとならず,

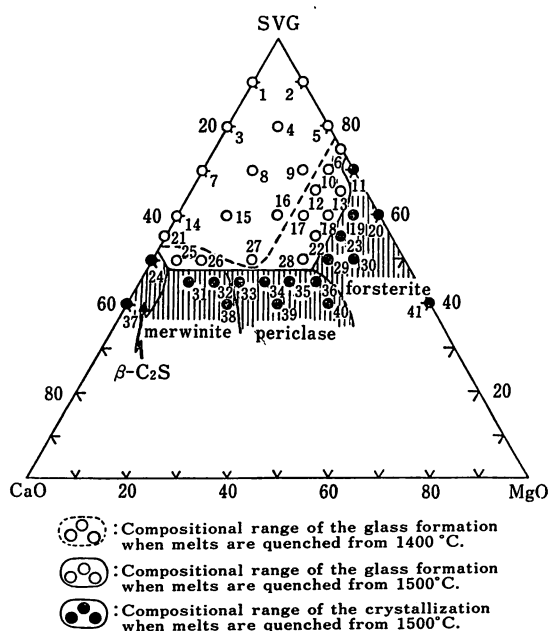


Fig. 1 Composition of samples of the system SVG-CaO-MgO (wt%)

ガラス相中にある種の結晶相が認められる試料を図1中の●印として表わし, これを非ガラス化試料と呼び, その生成領域を非ガラス化領域と称することにする。

図1に示すように, 1500°C溶融物から得られるSVG-CaO-MgO系のガラス化領域は, SVG 50%以上, MgO 30%以下, CaO 45%以下である。1400°C溶融物から得られるガラス化領域は, SVG 40%以上, MgO 20%以下, CaO 40%以下の範囲内である。1300°C加熱物からはガラス化試料は得られなかった。

非ガラス化領域内で析出する結晶相は β -2CaO·SiO₂, フォルステライト (2MgO·SiO₂), メルビナイト (3CaO·MgO·2SiO₂) およびペリクレーズ (MgO) などである。

3. 2 ガラスの結晶化過程

1500°Cに溶融して冷却したガラス化試料について, 熱処理による結晶化過程を2・2の方法により検討した。

3. 2. 1 示差熱分析

図2に示すように, いずれの試料も類似したDTA曲線を示しており, 720~750°Cの小さな吸熱はガラスの転移によるものであり, 910~944°Cの発熱は結晶の析出に起因すると思われる。発熱ピークが比較的にブロードであるのは3・2・2で述べるように複数の結晶の析出によるものであろう。

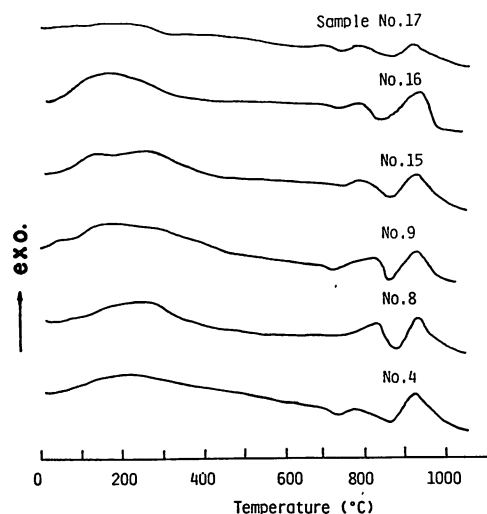


Fig. 2 DTA curve of the SVG-CaO-MgO glass.

3. 2. 2 X線回折

2・2・1の方法により880~1250°Cの各温度で熱処理したガラス化試料のX線回折図を図3および図4に示す。試料No.4および試料8からは透輝石 diopside ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) とアケルマナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) がそれぞれ930°C以上の加熱温度において単相で析出した。試料No.9からは透輝石とフォルステライト, 試料No.15, 16 および27からはアケルマナイトとメルビナイトが900~930°C以上の加熱温度において共析する。これら SVG-CaO-MgO 系ガラスの再加熱によって析出する結晶相の種類は試料によって異なるが, 析出開始温度はいずれも900~930°Cであり, これは示差熱分析における SVG-CaO-MgO 系ガラスの結晶化に伴う発熱ピーク温度と一致する。

図5に SVG-CaO-MgO 系ガラスの再加熱温度と析出する結晶の最強回折線の強度との関係を示す。使用した回折線は透輝石 $d=2.99\text{\AA}$ (221), アケルマナイト $d=2.87\text{\AA}$ (211), フォルステライト $d=2.46\text{\AA}$ (112) およびメルビナイト $d=2.66\text{\AA}$ (130) である。

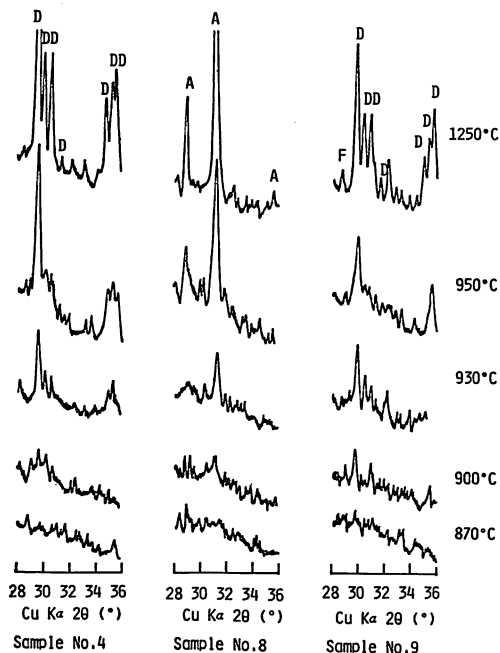


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of glasses heated at various temperatures from 870°C to 1250°C.

A: akermanite, D: diopside,
F: forsterite.

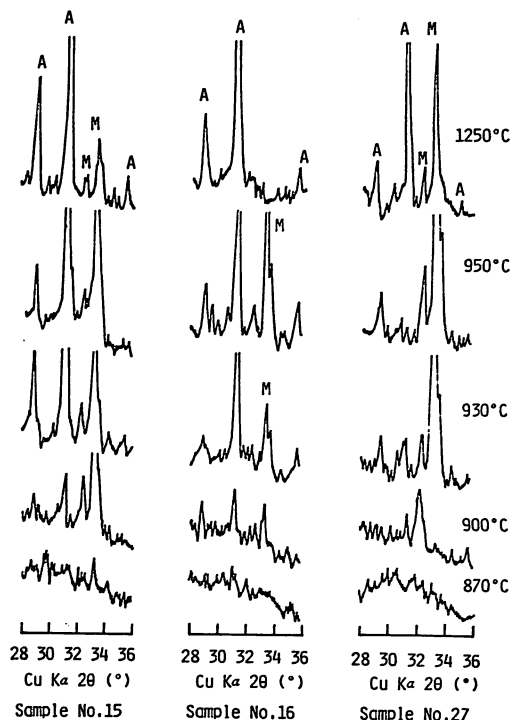


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of glasses heated at various temperatures from 870°C to 1250°C.

A: akermanite, M: merwinite.

図5に示すように, 単一結晶が析出する試料 No. 4 および No. 8 はガラスの熱処理温度の上昇にともない, 結晶の回折強度が増大し, 特に950~1050°Cで急増したのち一定の強度を示した。複数の結晶が析出する試料 No. 9, 15, 16 および27では単一相の結晶が析出する場合と異なり, 初めに析出する第一相と後から析出する第二相との間に複雑な競合が認められる。試料No.9では熱処理温度の上昇につれてまず透輝石が析出し, 950°Cではフォルステライトも析出し, 温度上昇とともに回折強度は増大する。試料 No. 15, 16 では, ほぼ900°C付近からアケルマナイトとメルビナイトが共析し始め, 熱処理温度の上昇につれてアケルマナイトの回折強度は増大するが, メルビナイトの生成量は減少する傾向を示す。試料 No. 27 ではメルビナイトがまず析出してくるが, 950°Cに加熱するとアケルマナイトも析出し, 熱処理温度の上昇とともに両相の回折強度は増大する。1200°C以上ではアケルマナイトの回折強度がメルビナイトの回折強度を上回るようになる。

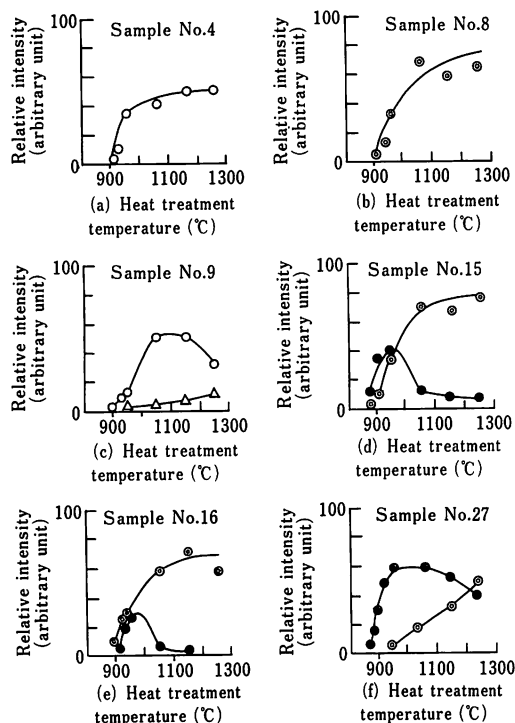


Fig. 5 Change of X-ray diffraction intensity of crystals precipitated when SVG-CaO-MgO glasses are heated at various temperatures from 850°C to 1250°C.

○: diopside, ⊙: akermanite,
●: merwinite, △: forsterite.

3. 2. 3 赤外吸収スペクトル

試料 No. 4 を 880~1250°C の各温度で熱処理した試料について、赤外吸収スペクトルによる検討を行なった。図 6 に示すように、850°C 熱処理物はまだ結晶相の析出は認められないが、1100cm⁻¹ 付近に現われる Si-O の伸縮振動および 500cm⁻¹ 付近の Si-O の変角振動による吸収帯はブロードであり、ガラス特有の吸収スペクトルを示している¹⁰⁾。950°C 以上に熱処理した試料では透輝石が析出してくるが、1050°C および 1250°C 熱処理試料では、950cm⁻¹ および 850cm⁻¹ 付近に Ca-O の伸縮振動にともなう吸収が認められるとともに 500cm⁻¹ 付近の Si-O の変角振動にともなう吸収スペクトルもシャープになってくる。

図 7 は 1250°C で熱処理した組成の異なる結晶化ガラスの赤外吸収スペクトルである。CaO あるいは MgO の含有量が増すにしたがい、1100cm⁻¹ 付近に現われ

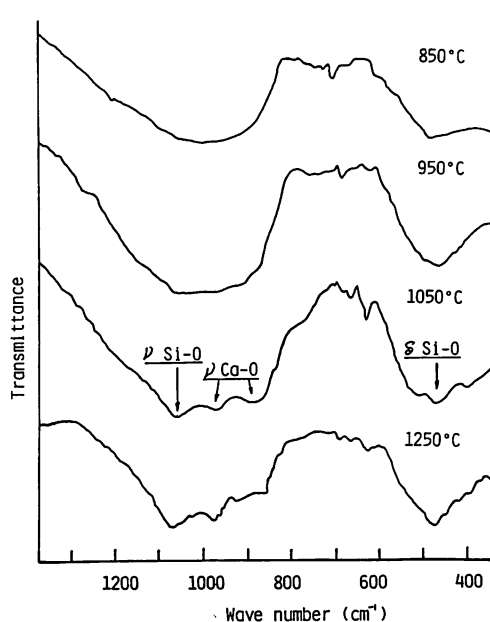


Fig. 6 IR absorption spectra of the heat-treated SVG-CaO-MgO glass (No. 4).

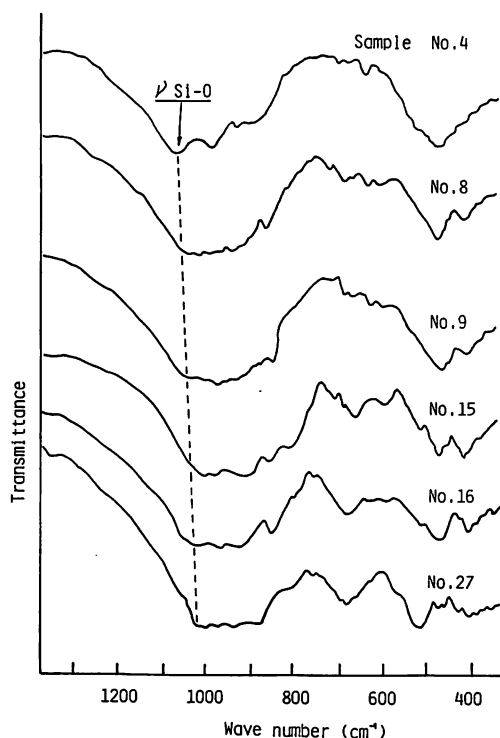


Fig. 7 IR absorption spectra of the SVG-CaO-MgO glasses.

る Si-O の伸縮振動による吸収帯の位置が低波数側にシフトする傾向が認められる。

3. 2. 4 肉眼および光学顕微鏡による観察

2・2・4の方法により, SVG-CaO-MgO 系ガラスの再加熱による結晶化過程を肉眼および光学顕微鏡を用いて調べた。図8に試料 No. 4 と No. 8 を900~1000°Cで1~3時間加熱した場合の光学顕微鏡による組織写真を示す。試料 No. 4 を900°Cで1時間加熱した場合, 肉眼では未処理のガラスと外観はほとんど変わらなかったが, 光学顕微鏡では0.05mm程度の薄い失透層が試料外周に認められた(a)。さらに, 1000°Cで2~3時間加熱した試料は(b), (c)の写真に見られるように, 試料の外側から中心部に向かって垂直に針状晶の結晶が析出していた。また, (b)の写真

に見られるように, ガラス内部に分散した形で球顆状あるいは羽毛状の結晶も析出しており, 球顆状の結晶は球の中心から周りに向かって, 細かい針状晶が放射状に発達していた。

3. 2. 5 SVG-CaO-MgO系ガラスの再加熱による析出結晶相とその生成領域

SVG-CaO-MgO 系ガラスを900°C以上に再加熱したとき析出する結晶相は主として透輝石, フォルステライトおよびアケルマナイトである。図9にSVG-CaO-MgO 系ガラスを1100°Cで1時間再加熱したとき析出する結晶相とその生成領域を示す。フォルステライトは単相で生成することではなく, 透輝石あるいはアケルマナイトと同時に共析する。透輝石は, SVG 65~90%, CaO 5~25%, MgO 10~20%の領域に単相で

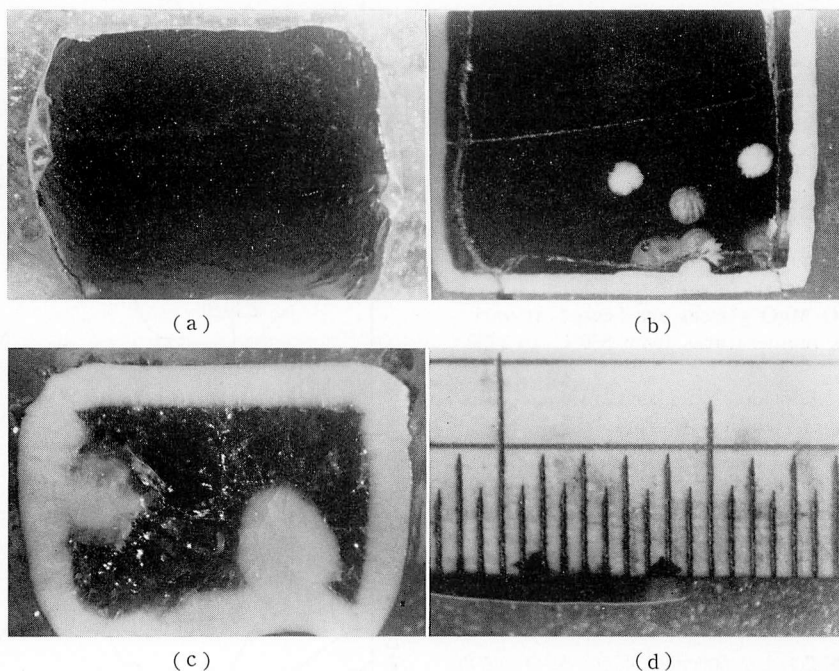


Fig. 8 Optical micrographs of cross sections of the heat-treated SVG-CaO-MgO glasses.

- (a) Sample glass (No. 4) is fired at 900°C for 1 h. Hardly any crystalline phase is recognized.
- (b) Sample glass (No. 4) is fired at 900°C for 1 h and kept at 1000°C for 2 h. Some spherical crystals of diopside are identified in the glass phase.
- (c) Sample glass (No. 4) is fired at 900°C for 1 h and kept at 1000°C for 3 h. Growth of diopside crystals is progressing into glass matrix from the surface.
- (d) Sample glass (No. 8) is fired at 900°C for 1 h and kept at 1000°C for 3 h. Photograph shows uniformly crystallized glass.

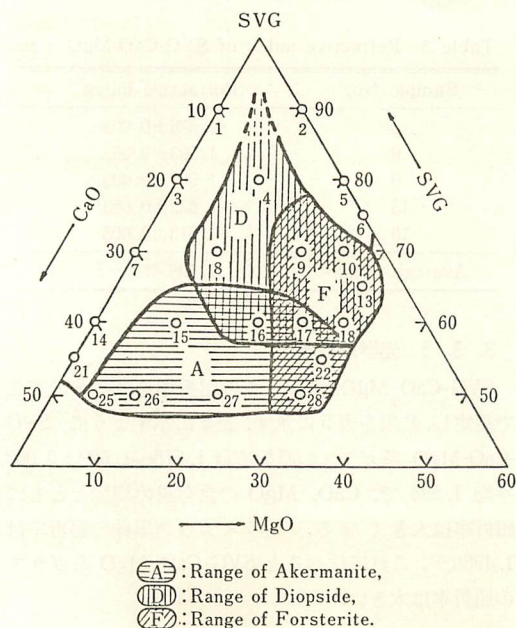


Fig. 9 Approximate compositional range where described crystals precipitate when SVG-CaO-MgO glasses are heated at 1100°C for 1 h.

析出する。またアケルマナイトは SVG 50~65%, CaO 30~50%, MgO 5~25%の領域に単相で析出することがわかる。

3.3 SVG-CaO-MgO 系ガラスの物理的、化学的性質

3.3.1 密度と吸水率

SVG-CaO-MgO 系ガラスの嵩密度、見掛密度、気孔率および吸水率を表2に示す。いずれの試料も、嵩密度、見掛密度は 2.7~2.76 g/cm³ の範囲にあり、気孔率、吸水率は0%である。このことは試料が完全

Table 2 Physical properties of SVG-CaO-MgO glass.

Sample No.	bulk density (cm ³ /g)	apparent density (cm ³ /g)	apparent porosity (%)	water absorption (%)
4	2.67	2.67	0	0
8	2.73	2.73	0	0
9	2.72	2.72	0	0
15	2.76	2.76	0	0
16	2.74	2.74	0	0

にガラス化していることを示している。

3.3.2 耐水、耐酸および耐アルカリ性

2・3・2の方法により SVG-CaO-MgO 系ガラスの耐水、耐酸、耐アルカリ性を測定し、その結果を表3に示す。SVG-CaO-MgO 系ガラスの沸騰水処理における重量減少率は0~0.6%で、酸処理による重量減少率は2.6~3.2%であり、またアルカリ処理による重量減少率は0.1~1.9%で極めて小さな値を示した。市販のパイレックスガラスのアルカリ処理による重量減少率は27.5%であり、SVG-CaO-MgO 系ガラスに比較すると大きな値を示した。SVG-CaO-MgO 系ガラスの耐アルカリ性は、CaO, MgO の含有量が増加するにしたがい増す傾向にあり、特に試料 No.16 (SVG 60%, CaO 20%, MgO 20%) は耐水、耐酸および耐アルカリ性に優れている。

3.3.3 熱膨張率

2・3・3の方法により SVG-CaO-MgO 系ガラスの常温より 750°C までの熱膨張率を測定し、その結果を図10に示す。SVG-CaO-MgO 系ガラスの常温から 700°C までの熱膨張係数は 5.9~9.3×10⁻⁶/°C で平均 7.6×10⁻⁶/°C であり、シラスガラス単味の平均熱膨張係数 4.3×10⁻⁶/°C¹⁾ に比べて大きな値である。SVG-CaO-MgO 系ガラスの軟化温度は 690~745°C、平均

Table 3 Weight loss (wt%) of SVG-CaO-MgO glasses treated by water, N/50-H₂SO₄ and 2N-NaOH solution at 100°C for 14h.

Sample No.	batch compositions of glasses (wt%)			treating reagent		
	SVG	CaO	MgO	water	N/50-H ₂ SO ₄	2N-NaOH
4	80	10	10	0.5	3.0	1.9
8	70	20	10	0.5	3.2	0.9
9	70	10	20	0.4	2.9	0.6
15	60	30	10	0.6	3.1	0.1
16	60	20	20	0.0	2.6	0.1
"pyrex glass"				1.5	0.6	27.5

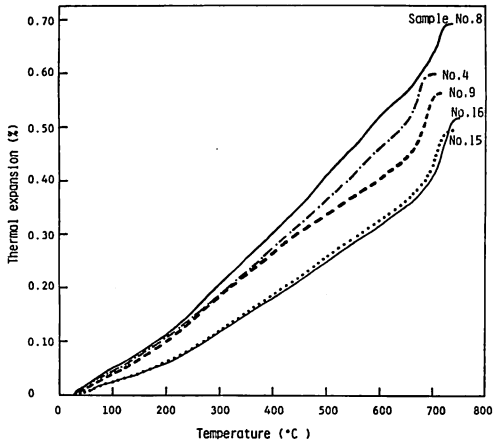


Fig. 10 Thermal expansion of SVG-CaO-MgO glasses.

719℃であり，シラスガラス単味の平均軟化温度 878℃¹⁾ に比較して低い温度であった。

3. 3. 4 機械的性質

2・3・4の方法により，SVG-CaO-MgO 系ガラスの曲げ強度および硬度を測定し，その結果を表4に示す。表4に示すように，SVG-CaO-MgO 系ガラスの曲げ強度は 539～882kg/cm²，平均 661kg/cm²，ビッカース硬度は 613～713kg/mm²，平均 664kg/mm² である。これらのガラスを1000℃で3時間再加熱し結晶化させると，曲げ強度は 125～202kg/cm²，平均153 kg/cm² となり，硬度は407～516kg/mm²，平均 456 kg/mm² に低下した。これは表4の気孔率と吸水率からわかるように，ガラスの結晶化に際し，微小な亀裂がマトリックスガラス中に生じたためである。このようにガラスを結晶化させると機械的強度が低下することを恒松ら¹¹⁾ も報告している。

Table 5 Refractive index of SVG-CaO-MgO glass.

Sample No.	Refractive index
4	1.578±0.003
8	1.593±0.003
9	1.587±0.003
15	1.622±0.003
16	1.613±0.003
Average value	1.598

3. 3. 5 光学的性質

SVG-CaO-MgO 系ガラスの屈折率を2・3・5の方法で測定し，結果を表5に示す。表5に示すように，SVG-CaO-MgO 系ガラスの屈折率は 1.578～1.622±0.003，平均 1.598 で，CaO，MgO の含有量の増加とともに屈折率は大きくなる。シラスガラス単味の屈折率は 1.498¹⁾，これに比べると SVG-CaO-MgO 系ガラスの屈折率は大きい。

4. 総 括

シラス中の火山ガラスの化学組成は，原土シラスの産出場所の如何を問わず，ほぼ一定の組成であるので，工業的利用の見地からシラス中の火山ガラスを一成分として取り扱い，SVG-CaO-MgO 系の 1400℃および 1500℃における溶融物を急冷し，ガラス化領域を求めた。さらに，1500℃溶融物からのガラスについて1100℃で熱処理を行ない析出する結晶の種類と析出領域を調べた。SVG-CaO-MgO 系ガラスから熱処理により析出する結晶は主として透輝石，フォルステライトおよびアケルマナイトである。

X線回折，示差熱分析，肉眼および光学顕微鏡による観察から SVG-CaO-MgO 系ガラスの結晶化は約 900℃ から起ることを明らかにした。

Table 4 Bending strength of original SVG-CaO-MgO glass and crystallized SVG-CaO-MgO glass.*

	Original glass				Crystallized glass			
	No. 8	No. 9	No. 16	Average value	No. 8	No. 9	No. 16	Average value
Apparent porosity (%)	0	0	0	0	4.24	1.43	6.22	3.96
Water absorption (%)	0	0	0	0	1.51	0.50	2.22	1.41
Bending strength (kg/cm ²)	882	562	539	661	133	202	125	153
D.P.H. (kg/mm ²)	666	613	713	664	446	516	407	456

* Heat treatment : 1000℃, 3h

SVG-CaO-MgO 系ガラスの密度は $2.67\sim 2.76\text{ g/cm}^3$ ，曲げ強度は $539\sim 882\text{ kg/cm}^2$ ，ビッカース硬度は $613\sim 713\text{ kg/mm}^2$ ，熱膨張係数は $5.9\sim 9.3\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ （室温から 700°C ），屈折率は $1.578\sim 1.622\pm 0.003$ であり，沸騰水，酸およびアルカリによる重量減少率は小さく，耐化学薬品性に優れている。

文 献

- 1) 島田欣二，福重安雄，窯協誌，83，〔12〕，565（1975）。
- 2) 島田欣二，福重安雄，古城一紀，留守成人，窯協誌 89，〔11〕，掲載予定。
- 3) 菌田徳幸，中重朗，野元堅一郎，鹿児島県工業試験場報告，No. 19，89（1972）。
- 4) 井本立也，バルカーレビュー，19，〔9〕，1（1975）。
- 5) 諫山幸雄，セラミックス，6，899（1971）。
- 6) 窯業協会，「窯業計測」，186（1970）。
- 7) 森谷太郎，成瀬省，功刀雅長，田代仁，「ガラス工学ハンドブック」，217，朝倉書店（1963）。
- 8) 森谷太郎，成瀬省，功刀雅長，田代仁，「ガラス工学ハンドブック」，192，朝倉書店（1963）。
- 9) 種子田定勝，「偏光顕微鏡」，92，日本鉱物趣味の会（1956）。
- 10) 谷口宏充，岩鉱誌，67，291（1972）。
- 11) 恒松修二，井上耕三，松田応作，窯協誌，84，〔6〕，278（1976）。