

減圧下炭素還元法によりジルコンから製造した 高純度ジルコニア粉末*

川崎製鉄技報
19 (1987) 3, 208-213

High-Purity Zirconia Powder Produced by Carbothermic Reduction under Reduced Pressure from Zircon



船橋 敏彦
Toshihiko Funahashi
ハitek研究所 新素
材研究センター 主任
研究員(課長)



上田 憲一
Kenichi Ueda
ハitek研究所 新素
材研究センター



内村 良治
Ryoji Uchimura
ハitek研究所 新素
材研究センター 主任
研究員(部長補)



小口 征男
Yukio Oguchi
川崎伊材(株) 技術研
究所 主任研究員(部
長)

1 緒 言

ジルコニア (ZrO_2) は高融点 (2988 K) の酸化物で各種耐火材料として利用されている。さらに、近年、固体電解質としての酸素センサー、研磨材、顔料、電子セラミックス、ガラスなどの主要原料としてその利用が拡大している。最近では、 Y_2O_3 などで部分安定化したジルコニア焼結体が高強度・高靱性機能の構造用セラミックスとして用途を広げつつある。日本におけるジルコニアの消費量は、現在、年間約7000tで、そのうち耐火材料用途が約7割を占めているが、今後、市場の拡大が期待されているのは、高強度、高靱性、さらに高耐摩耗性機能を利用した各種機械部品である。

当社においても業容の拡大を目的として各種構造用セラミックスの研究開発を開始し、窒化硼素 (BN)、ジルコニア、窒化珪素 (Si_3N_4) など原料粉末合成から焼結体の製造までを目指して開発を進めている。ジルコニアの粉末製造については、ジルコン粉末と炭

要旨

高純度ジルコニア粉末の新しい製造技術を開発した。ジルコン ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) 粉末と炭素粉末、さらに必要により安定化剤 (CaO , Y_2O_3) を配合した混合成形体を減圧下で熱処理することにより、ジルコン中の SiO_2 成分を $SiO(g)$ として効率的に除去でき、高純度な未安定化あるいは安定化ジルコニア粉末が得られることを見出した。ジルコニア粉末の純度は約99.8%という高純度であり、減圧下熱処理は不純物揮散による高純度化という効果がある。粒度は5 μm 以下と微細である。高強度・高靱性焼結体用原料粉である1 μm 以下の Y_2O_3 部分安定化ジルコニアの超微粉も湿式粉碎によって製造可能である。さらに、本製造法では、 SiO 超微粉が $SiO(g)$ の気相凝縮により副生物として得られる。

Synopsis:

A new production method for high-purity ZrO_2 powder has been developed. Non-stabilized ZrO_2 powder with high purity can be produced by heating a mixture of zircon ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) and carbon powders under reduced pressure. Stabilized ZrO_2 powders with high purity can also be obtained by adding a stabilizer such as CaO or Y_2O_3 to the zircon/carbon mixture. The generation of $SiO(g)$ from a zircon/carbon mixture is greatly accelerated by heating under reduced pressure compared with under atmospheric pressure. The purity of ZrO_2 powder produced by this method is about 99.8%, and the average grain size is smaller than 5 μm . Fine Y_2O_3 -partially-stabilized ZrO_2 powder (<1 μm) can also be obtained by wet grinding for use as the raw material for a ZrO_2 sintered body with high strength and high toughness. In addition, ultra-fine SiO powder (<50 nm) as a by-product of this process can be obtained by vapor-phase condensation of $SiO(g)$.

素粉末とを混合し、減圧下で熱処理するという新規製造法により高純度ジルコニア粉末が製造できることを見出した^{1,2)}。

本報では、新たに開発したジルコンの減圧炭素還元法によるジルコニア粉末の製造技術と、本法の熱力学的背景、ジルコンからのジルコニアの生成に及ぼす原料配合組成、減圧熱処理条件(温度、圧力等)、安定化剤添加などの影響および得られたジルコニア粉末の特性について報告する。さらに、本製造法において副生物として得られる SiO 超微粉についても概略の報告をする。

2 ジルコニア粉末の従来製造技術

ジルコニア粉末の製造方法は、大別して、乾式の電融脱珪法と湿式法が知られている^{3,4)}。Table 1 にジルコニア粉末の従来製造法

* 昭和62年6月9日原稿受付

Table 1 Main conventional production methods of zirconia powder and their characteristics

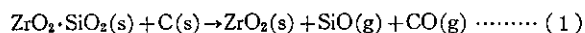
		Outline of production method	Characteristics of powder	Main uses
Dry	Electric arc fusion method	$\begin{array}{c} \text{Zircon + Carbon} \\ \text{Baddeleyite} \end{array} \xrightarrow[\text{CaO}]{\text{Arc fusion}} \begin{array}{l} \text{Non-stabilized ZrO}_2 \\ \text{CaO-stabilized ZrO}_2 \end{array}$	Purity ($\sim 99\%$) Coarse Cheap	Refractories Pigments
	Plasma arc method	$\text{Zircon} \xrightarrow[\text{NaOH + H}_2\text{O}]{\text{Plasma arc}} \text{Non-stabilized ZrO}_2$	Purity ($\sim 99\%$) Fine	Pigments
Wet	Alkali fusion method	$\begin{array}{c} \text{Zircon} \\ \text{Baddeleyite} \end{array} \xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{Alkali fusion}} \text{Na}_2\text{ZrO}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, HCl}]{\text{}} \text{Non-stabilized ZrO}_2$ $\text{Zircon} \xrightarrow[\text{YCl}_3]{\text{}} \text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{}} \text{Y}_2\text{O}_3 \text{ partially stabilized ZrO}_2$	High purity ($> 99.5\%$) Ultra fine Expensive	Advanced ceramics Electrical ceramics Glass composition

の概要, それから得られるジルコニア粉末の特徴と主な用途を示す。そのほかに同じく Table 1 に示すように乾式法の一つとしてプラズマアークによりジルコンを分解してジルコニア粉末を製造するという方法もある^{3,4)}。乾式法では, 概して, 純度はあまり良くないが, 安価という特徴を生かして耐火物, 顔料用途のジルコニア粉末が製造されている。一方, 湿式法では, 高純度で微細なものが得られ, 主たる用途は高強度ファインセラミックス, 電子用セラミックス等の原料であるが, 製造工程が長く, 本質的に高価な製造法である。

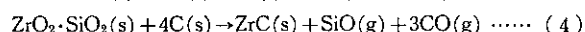
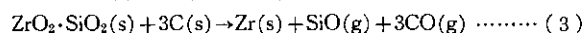
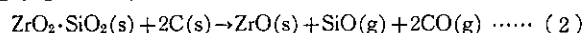
本研究の目的は, 乾式法と湿式法とがそれぞれ有する低純度と高価という欠点を, ジルコン粉末と炭素粉末とからなる混合物を減圧下で熱処理するという新規製造技術を確立することにより, 改善する点にある。

3 熱力学的検討

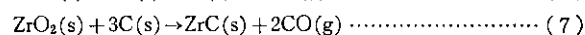
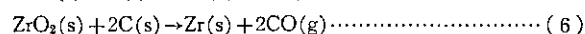
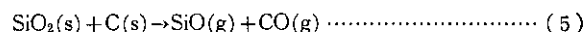
ジルコンは ZrSiO_4 あるいは $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ で表される複合酸化物であり, 減圧下での熱炭素還元反応によるジルコンからのジルコニア製造の可能性を事前に熱力学的に検討した。ジルコンと炭素とからジルコニアが生成する反応は, 全体として, 次の (1) 式で表されることが考えられる。したがって, この反応を減圧下で行うことにより, 反応促進あるいは反応温度低下の効果が期待できる。



しかし, 炭素が過剰に存在する場合には, 以下の (2)~(4) 式の反応も起こると考えられる。



これらの反応に関して, JANAF の熱力学的データ⁵⁾を用いて以下の (5)~(7) の素反応の式にしたがって SiO_2 , ZrO_2 の炭素との反応によって生成する安定相の温度- P_{CO} の平衡曲線を求めた。



結果を Fig. 1 に示す。反応式 (5) にしたがって $P_{\text{SiO}} = P_{\text{CO}}$ と仮定して求めた $\text{SiO}(\text{g})$ の平衡曲線からわかるように, $\text{SiO}(\text{g})$ が発生する温度は圧力を 1 桁下げることによって 100 K 以上低下しており, 減圧熱処理による反応促進効果は顕著であると予測される。さらに, $\text{SiO}(\text{g})$ が発生する領域は ZrC 安定領域で, ZrO_2 生成と同時

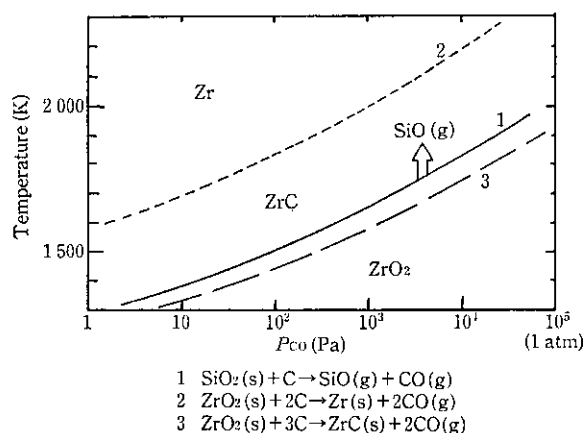


Fig. 1 Thermodynamic calculation

に ZrC の生成が不可避であると考えられる。したがって, ZrC の生成を抑制し, ZrO_2 単一相にするためには, 原料配合組成を (1) 式の反応に相当する理論配合量 (ジルコン中の SiO_2 と炭素との混合のモル比 $\text{C}/\text{SiO}_2 = 1.0$) とし, 生成した少量の ZrC を酸化処理して ZrO_2 にすることが必要である。

4 減圧炭素還元法の開発

4.1 実験方法

4.1.1 製造フローおよび減圧熱処理のための真空炉

Fig. 2 に本研究における実験フローを示す。平均粒径 $1 \mu\text{m}$ のジルコン粉末と炭素粉末とを所定量秤量して乾式にて充分混合し, 少量の有機バインダー (PVA) を添加し, 金型成型機にて $15 \text{ mm}\phi \times 30 \text{ mmH}$ の円筒形状の成形体を多数個調整した。安定化ジルコニア粉末を製造する場合には, ジルコン粉末と炭素粉末に加えて CaO , Y_2O_3 を所定量配合し, 同様な成形体を調整した。これらの成形体を Fig. 3 に示す真空炉を用いて減圧下にて熱処理を行った。

Fig. 3 に示す真空炉は, 黒鉛ヒーターの抵抗加熱式の真空炉を本実験に合わせて改造したもので, ヒーター上部をアルミナ製ルツボで覆い, そのルツボの横からアルミナ製パイプが貫通した構造となっている。さらに, $\text{SiO}(\text{g})$ の気相凝縮によって生成する SiO 超微粉を回収するためにロータリーポンプ (R.P.) への排気途中にフィ

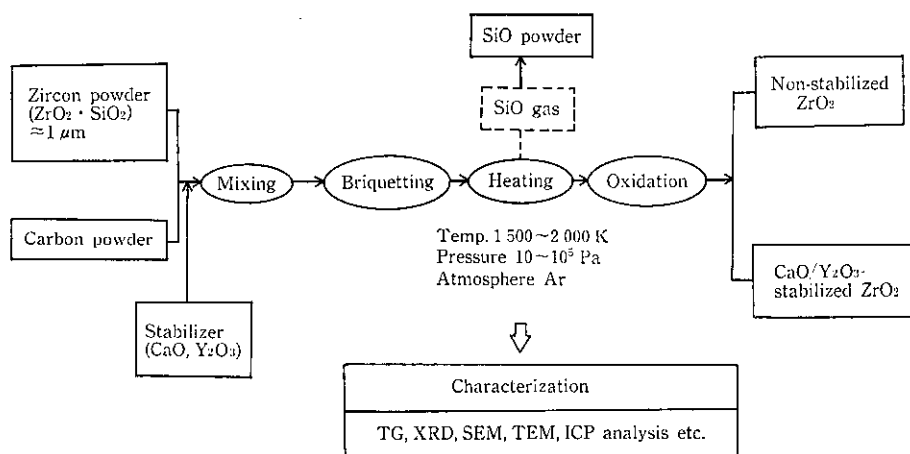


Fig. 2 Experimental procedure

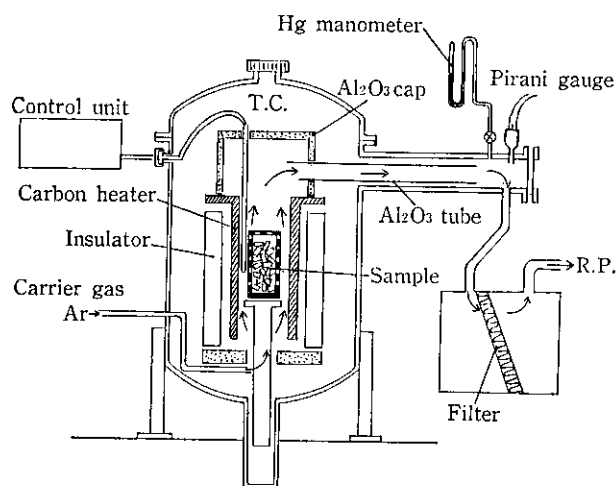


Fig. 3 Schematic representation of vacuum furnace for heating under reduced pressure

ルターが設置してある。ジルコン粉末と炭素粉末とからなる成形体を 1 500~2 000 K の温度で、 10^{-5} Pa (1 気圧) の圧力の Ar 雰囲気下という条件で減圧熱処理を行った。熱処理パターンとしては、昇温速度を 300 K/h とし、目標温度に到達後 2 時間保持し、炉冷した。Fig. 3 に示すように炉内に Ar ガスを注入するが、これは雰囲気圧力をコントロールするためであり、さらに、発生した SiO(g) およびそれから生成した SiO 超微粉を搬送するためである。

ジルコン粉末と炭素粉末とからなる混合成形体は、減圧熱処理後、少量の ZrO、ZrC を含有した非常に脆い骸炭状の塊となる。次に、1 073 K 付近で大気中にて熱処理を行って酸化処理を施すが、これは、ZrO、ZrC を酸化して ZrO₂ とするために行うものであり、最終的に単味の未安定化あるいは安定化ジルコニア粉末が得られる。酸化処理により灰黒色の骸炭状の塊は白色の微粉末に変化する。

4.1.2 評価方法

減圧下での熱炭素還元によるジルコニア粉末の製造に及ぼすジルコンと炭素の配合比、減圧熱処理条件、安定化剤の添加等の影響を熱重量分析 (TGA)、粉末 X 線回折 (XRD) によって調べ、さらに、得られたジルコニア粉末と副産物 SiO 超微粉のキャラクタリゼーションを粒度分析、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察、高周波誘導結合プラズマ分光分析 (ICP) 等による化学分析により行った。

4.2 実験結果および考察

4.2.1 熱重量分析 (TGA)

Fig. 4 に熱重量分析結果を示す。ジルコン粉末中の SiO₂ と炭素との混合のモル比 (C/SiO₂) が 1.0 の試料を用いて Ar 雰囲気中で圧力は減圧下 (10^3 Pa) と 1 気圧 (10^5 Pa) の 2 水準とし、10 K/min の速度で昇温し、1 923 K 到達後この温度に保持して重量変化を連続的に測定した。(1) 式の反応式にしたがって SiO(g) と CO(g) の発生にともなう重量減少が起こるが、Fig. 4 から明らかなように重量減少開始温度は、 10^5 Pa の場合は 1 773 K 付近であるのに対して 10^3 Pa の場合は 1 623 K 付近であり、減圧下の方が反応開始温度が相当低下することがわかる。1 923 K 保持の重量減少率は、 10^3 Pa の場合、最終的に (1) 式の反応にともなう理論重量減少率である 37% となるのに対して、 10^5 Pa の場合は 1 923 K 45 分経過でも約 31% であり、反応は完了していない。以上の結果から、減圧下熱処理による反応促進効果は明らかである。

Fig. 5 は、減圧熱処理による重量減少に及ぼす雰囲気圧力の影響を調べた結果を示す。熱処理温度を 1 723 K と 1 873 K の 2 水準とし、CaO、Y₂O₃ といった安定化剤の添加の影響も調べた。Fig. 5 から明らかなようにジルコンから SiO₂ 成分が完全に解離した時の理論減少率の 37% 以上にするためには、1 723 K では 10^3 Pa、1 873 K では 10^4 Pa よりも高真空にする必要がある。重量減少率の少ない 10^5 Pa (1 気圧) で熱処理した場合、いずれもジルコンの多量の残留が認められた。 10^3 Pa よりも高真空になると重量減少率が 37% よ

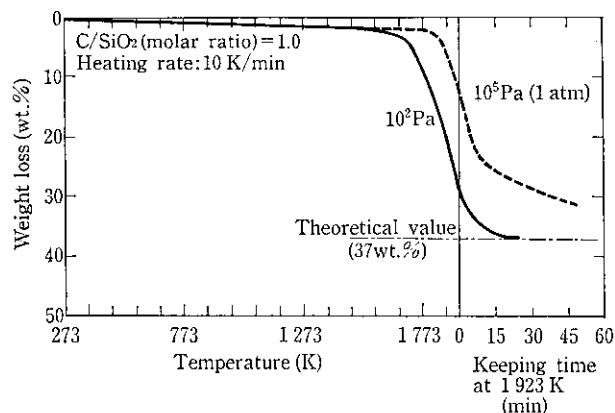


Fig. 4 Weight change of zircon/carbon mixture during heating

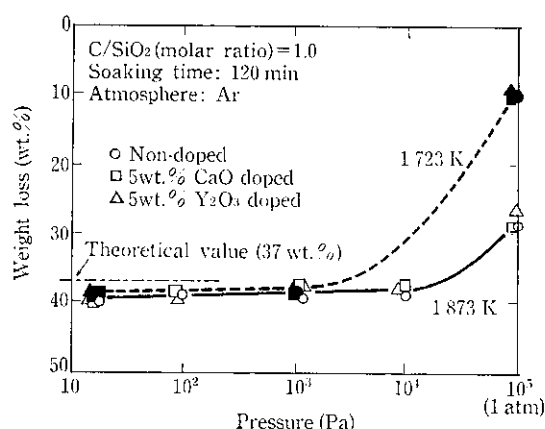


Fig. 5 Effect of pressure during heating and addition of stabilizer on weight loss of zircon/carbon mixture

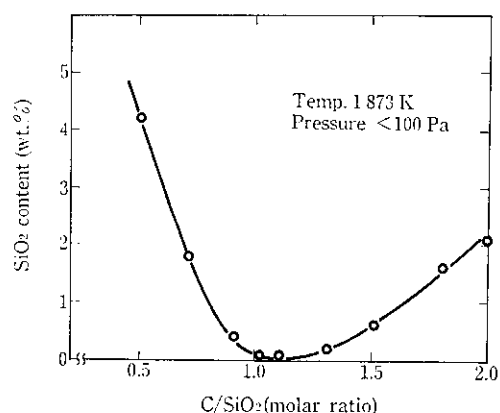


Fig. 6 Effect of C/SiO₂ (molar ratio) on SiO₂ content in non-stabilized ZrO₂ powder after heating under reduced pressure

りも大きく40%にも達するが、これは反応式(2)および(4)にしたがってZrOあるいはZrCが生成したためである。さらに、Fig. 5から明らかになる重要な点は、CaO、Y₂O₃といった安定化剤の存在が、重量減少にはほとんど影響を与えないことである。このことは、原料配合組成を変えるのみで、安定化ジルコニアも未安定化ジルコニアと全く同一の工程で製造できることを意味している。

4.2.2 残留SiO₂量

減圧熱処理後酸化処理したジルコニア粉末中のSiO₂含有量に及ぼすジルコン粉末中のSiO₂と炭素粉末との混合モル比の影響をFig. 6に示す。SiO₂含有量に及ぼすC/SiO₂モル比の影響は、C/SiO₂<1.0の場合、還元剤不足でジルコンが残留してSiO₂含有量が増加する。一方、C/SiO₂>1.5では、ジルコンは残留しないが、過還元となりZr-Si系合金が生成し、酸化処理により結果的にSiO₂含有量が増加する。酸化処理後X線的にジルコニア単体とするための最適のC/SiO₂モル比は1.0~1.5であるが、最小のSiO₂含有量のジルコニアを得るためにはC/SiO₂モル比は1.0~1.3が適当である。C/SiO₂モル比が1.0付近の組成から得られたジルコニア粉末のSiO₂含有量は0.05%以下で、ジルコンからの脱SiO₂はほぼ完了している。

4.2.3 安定化

Fig. 7に、原料配合組成のC/SiO₂モル比が1.0と1.3でCaO 7 wt.%添加した安定化ジルコニア粉末の場合の減圧熱処理および酸化処理後の粉末X線回折パターンを示す。C/SiO₂が1.3の場合、減圧熱処理後に生成している立方晶系のZrO-ZrC固溶体が酸化処理によって単斜晶ジルコニア相となり、それを含んだ立方晶ジルコニア粉末しか得られない。一方、C/SiO₂が1.0の場合、ZrO-ZrC固溶体の生成量はごくわずかであり、酸化処理後には立方晶ジルコニア単一相になっている。単斜晶ジルコニアを含まない完全に安定化した立方晶ジルコニア粉末を得るためにはC/SiO₂を1.0付近にコントロールする必要がある。

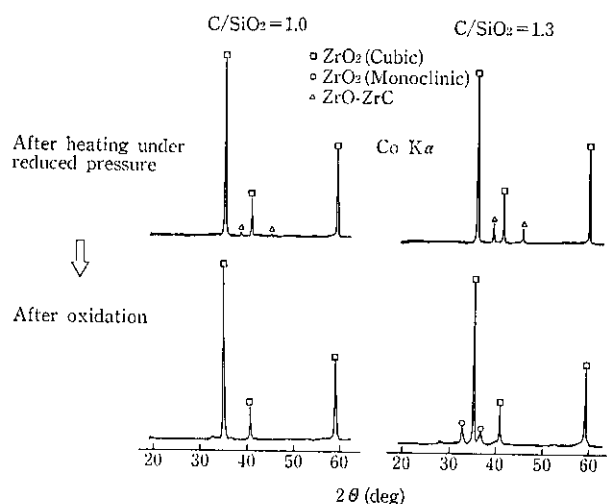


Fig. 7 XRD patterns of CaO fully stabilized ZrO₂ powder

5 キャラクタリゼーション

5.1 ジルコニア粉末の特性評価

以上の製造方法で得られた各種ジルコニア粉末と原料のジルコン粉末の化学分析例をTable 2に示す。Table 2から明らかなように本製造法で得られたジルコニア粉末のZrO₂(+CaO, Y₂O₃)含有量は約99.8%で、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃等の不純物は、いずれも0.1%より低い水準にあり、高純度製造法であるTable 1に示した湿式法ジルコニア粉末と比べて、ほぼ匹敵する純度のものとなっている。原料のジルコン粉末の分析値と比較して興味深いことは、ジルコニ

Table 2 Examples of chemical analysis

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	CaO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂ +HfO ₂
Non-stabilized ZrO ₂	0.039	0.033	0.11	0.005	<0.001	<0.001	0.011	—	—
CaO-fully stabilized ZrO ₂	0.092	0.052	0.13	0.011	<0.001	<0.001	6.2	—	—
Y ₂ O ₃ -partially stabilized ZrO ₂	0.047	0.035	0.12	0.007	<0.001	<0.001	0.010	5.3	—
Zircon powder (ZrO ₂ ·SiO ₂)*1	32.5	0.28	0.080	0.072	0.059	0.002	0.007	—	66.3

*1 Starting material

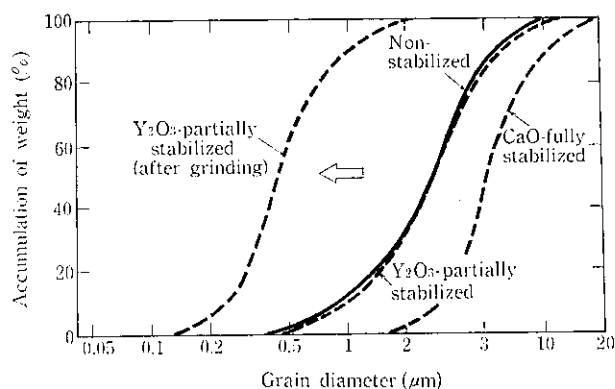


Fig. 8 Particle size distribution of various kinds of ZrO_2 powder

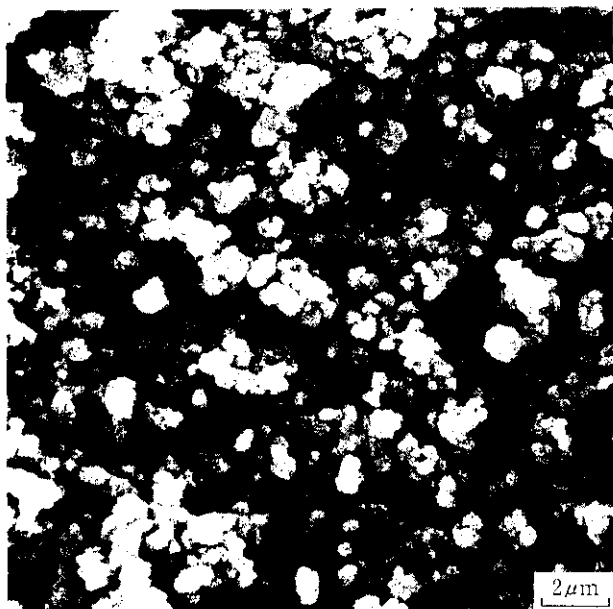


Photo 1 SEM photograph of Y_2O_3 -partially stabilized powder after wet grinding

ア粉末中の Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O といった不純物成分の含有量がジルコン粉末中のそれと比べてはるかに低い水準となっていることである。このことは、こうした酸化物が減圧熱処理の際に還元されて蒸気圧の高い金属あるいは、 Al_2O , FeO といった suboxide となって揮散することを意味している。減圧熱処理が脱 SiO_2 の促進ということばかりでなく、高純度化にも大きく寄与しており、本製造法の重要な特徴の一つである。

Fig. 8は、各種ジルコニア粉末についてレーザー散乱法（マイクロトラック粒度分析計）で測定した粒度分布測定結果を示す。Fig. 8から明らかなように酸化処理後解砕する程度で、50% 平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下という微細なジルコニア粉末となっていることがわかる。高強度・高靱性ジルコニア焼結体用の原料粉末としてFig. 8に示すように湿式粉碎によって3 mol% Y_2O_3 を含んだ部分安定化ジルコニア超微粉の製造も可能である。Photo 1は、湿式粉碎後のこうした3 mol% Y_2O_3 部分安定化ジルコニア超微粉の走査電顕（SEM）写真を示す。

この超微粉を用いて金型プレス成形後、大気中焼成を行ってジルコニア焼結体を調製し、常温での曲げ強度を測定した。Fig. 9に曲げ強度に及ぼす焼成温度の影響を示す。Fig. 9から明らかなように

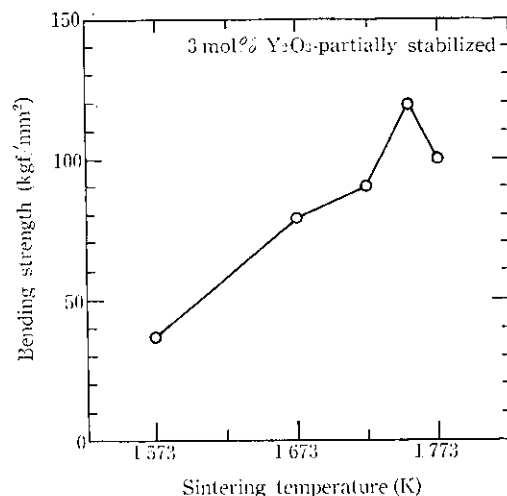


Fig. 9 Bending strength of sintered body prepared from 3 mol% Y_2O_3 -partially stabilized ZrO_2 powder

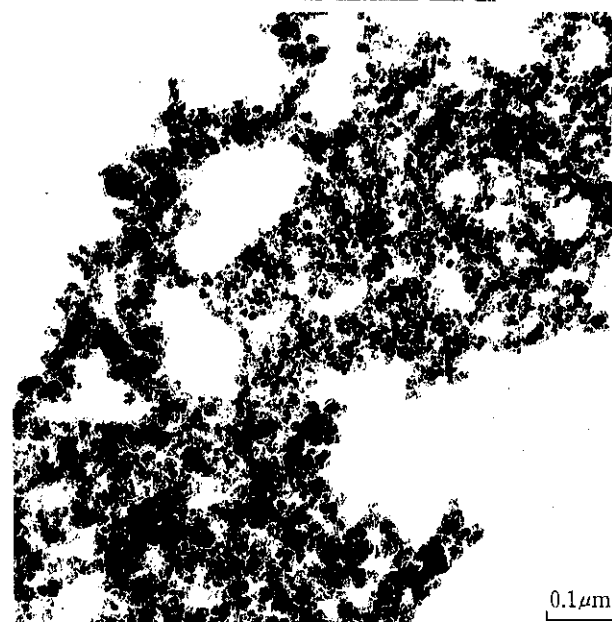
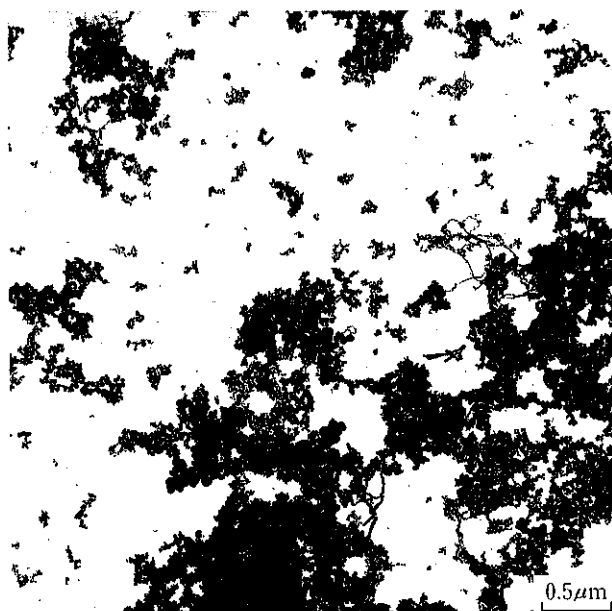


Photo 2 TEM photographs of SiO ultra fine powder

1450°Cよりも高温で焼成することによって100 kgf/mm²以上の高強度焼結体が得られており、本製造法で得られたジルコニア粉末は、高強度焼結体用原料粉としても非常に有望であることがわかる。

5.2 副生物 SiO 超微粉

本製造法の特徴の一つは、副生物として SiO 超微粉が得られることである。Fig. 3 に示す真空炉を用いて減圧熱処理を行う際、発生した SiO(g) は、キャリアーガスである注入した Ar によって炉の上部に搬送、急冷されて SiO 超微粉となる。この超微粉はロータリーポンプ排気側のフィルター箱まで Ar 気流によって搬送されて回収される。生成量は反応式 (1) にしたがって求めると ZrO₂ 100 重量部に対して約 40 重量部である。Photo 2 に得られた SiO 超微粉の透過電顕 (TEM) 写真を示す。一次粒子が 50 nm 以下の非常に微細なものであることがわかる。この粉末の色調は黄かっ色で、X線的にはアモルファス (非晶質) であるが、1073 K 付近の大気中焼成により酸化させると、純白色のアモルファスの粉末となる。この時の酸化増量と、酸化処理後の純白色の粉末が市販あるいは文献^{6,7)}に示されるアモルファス SiO₂ と全く同一の赤外線吸収スペクトルを与えることから本製造法で得られる超微粉は SiO であると判断した。

Table 3 に本製造法で得られる SiO 超微粉の特徴を示す。この SiO 超微粉は高活性であり、純度も 99.5% 以上と高く、Si₃N₄、SiC 等の他のセラミックス粉末の合成用原料として有望である⁸⁾。

Table 3 Characteristics of SiO ultra fine powder

Color tone	Yellowish-brown
Particle size	<50 nm
Specific area (→Calculated particle size)	100~300 m ² /g (10~24 nm)
Bulk density	40~90 g/l
Purity	>99.5% SiO ₂ *

* After heat treatment for oxidation at 1073 K in air

6 結 論

ジルコン (ZrO₂·SiO₂) 粉末を炭素粉末共存下で減圧熱処理を施すという新規製造法により高純度ジルコニア粉末が製造できることを見出した。ジルコンの減圧下炭素還元反応によるジルコニアの生成に及ぼす原料配合組成、減圧熱処理条件等の影響を調べ、得られた各種ジルコニア粉末と本製造法の副生物である SiO 超微粉の特性評価も行い、以下の結果を得た。

- (1) 反応は、全体としては (1) 式 $[ZrO_2 \cdot SiO_2(s) + C(s) \rightarrow ZrO_2(s) + SiO(g) + CO(g)]$ に従って進行し、その反応にともなう SiO(g) の発生は 1 気圧下に比べて減圧下の熱処理によって著しく促進される。
- (2) SiO₂ 含有量の少ない単一相のジルコニア粉末を得るための最適の原料配合組成は、ジルコン中の SiO₂ と炭素とのモル比 (C/SiO₂) で表して 1.0~1.3 の範囲内である。
- (3) ジルコンと炭素に、さらに、CaO、Y₂O₃ といった安定化剤を加えることによって未安定化ジルコニア粉末と全く同様な製造プロセスで安定化ジルコニア粉末も製造可能である。
- (4) 得られたジルコニア粉末の純度は約 99.8% で、Al₂O₃、Fe₂O₃、P₂O₅ 等の不純物ともそれぞれ 0.1% 以下であり、高純度製造法である湿式法のジルコニア粉末とほぼ匹敵する純度となっている。減圧下熱処理は不純物揮散による高純度化という点でも効果がある。
- (5) 得られたジルコニア粉末の粒度は、5 μm 以下という微細なものである。高強度・高靱性焼結体用原料である 1 μm 以下の Y₂O₃ 部分安定化ジルコニアの超微粉も湿式粉碎によって製造可能であり、曲げ強度が 100 kgf/mm² 以上の高強度焼結体が得られる。
- (6) 本製造法においては、減圧熱処理の際、発生した SiO(g) は気相凝縮によりアモルファス (非晶質) の超微粉となる。この副生物 SiO 超微粉は一次粒子が 50 nm 以下の非常に微細なもので、純度、活性度が高く、Si₃N₄、SiC 微粉等の他のセラミックス粉末合成用原料として有望である。

参 考 文 献

- 1) 船橋敏彦, 上田憲一, 内村良治, 小口征男: 昭和 61 年窯業協会年会講演予稿集, (1986), 317-318
- 2) T. Funahashi, K. Ueda, R. Uchimura, and Y. Oguchi: The 3rd International Conference on the Science and Technology of Zirconia, The Ceramic Society of Japan, Tokyo (Japan), September (1986), 208-209
- 3) R. Stevens: "An Introduction to Zirconia", *Magnesium Elektron Publication*, No. 113 (1983), 6
- 4) 酒井 醇: セラミックス, **17** (1982) 6, 454-458
- 5) JANAF Thermochemical Tables, Second Edition, NSRDS-NBS 37, National Bureau of Standards, (1971)
- 6) J. Wong: *J. Non-Crystalline Solids*, **20** (1976), 83-100
- 7) W. Kern and R. C. Heim: *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970) 4, 568-573
- 8) 上ノ蘭 聡, 船橋敏彦, 内村良治: 昭和 62 年窯業協会年会講演予稿集, (1987), 699-700