論文・Paper

炭素繊維/CVD 炭素複合材の電気抵抗,
磁気抵抗及び微構造

木村脩七・萩尾 剛*・安田 栄一・田辺 靖博

菱山 幸宥**・鏑木 裕**

(東京工業大学 工業材料研究所
* 九州工業技術試験所
** 武蔵工業大学)

組成の異なるプロパン-水素混合ガスの 1300°C での熱分解により、マトリックス部の組織が ISO (isotropic), RC (rough columnar) もしくは SC (smooth columnar) である 3 種の炭素繊維/CVD 炭素複合材を作製し、これら複合材及びそれらを 3000°C で熱処理したものの電気抵抗率及び 4.2 K あるいは 77 K における磁気抵抗を測定した。ISO, RC 及び SC 複合材の電気抵抗率はそれぞれ、 2.1×10^{-8} , 1.0×10^{-8} 及び $1.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ で、4.2 K におけるそれらの横磁気抵抗はすべて負の値を示した。一方、熱処理された ISO, RC 及び SC 複合材の電気抵抗はそれぞれ 1.2×10^{-8} , 0.3×10^{-8} 及び $0.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。熱処理された RC 及び SC 複合材の 77 K における磁気抵抗が正であるのに対して、熱処理された ISO 複合材のそれは負であった。これらの結果は、生成した複合材中の熱分解炭素はすべて乱層構造炭素であること、及び ISO 炭素は難黒鉛化炭素であることを示した。残りの SC 炭素と RC 炭素は易黒鉛化性炭素で、RC 炭素はこれらの中でも特に黒鉛化しやすいものであることが分った。

(1982 年 7 月 1 日受付)

Electrical Resistivity, Magnetoresistance and Microstructure
of Carbon-Fiber/CVD-Carbon CompositeShiushichi KIMURA, Tsuyoshi HAGIO*, Eiichi YASUDA, Yasuhiro TANABE,
Yoshihiro HISHIYAMA** and Yutaka KABURAGI**(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology
4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227
* Government Industrial Research Institute, Kyusyu
** Musashi Institute of Technology)

Three types of carbon-fiber/CVD-carbon composite, in which carbon matrix was isotropic (ISO), rough columnar (RC) or smooth columnar (SC), were prepared at 1300°C by chemical vapor deposition of propane-hydrogen mixtures. The electrical resistivities of the as-deposited composites were 2.1×10^{-8} , 1.0×10^{-8} and $1.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ for ISO, RC and SC composites, respectively. The transverse magnetoresistances of all these composites showed negative values at 4.2 K. The electrical resistivities of their 3000°C heat-treated products were 1.2×10^{-8} , 0.3×10^{-8} and $0.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$, respectively. The value of the transverse magnetoresistances of the heat-treated RC and SC composites were positive at 77 K, but that of ISO composite was negative. The results indicate that all the as-deposited CVD carbon are turbostratic in structure, and that ISO carbon is non-graphitizing, while the other two, especially RC carbon is easily graphitizing.

[Received July 1, 1982]

Key-words : Carbon-carbon composite, Magnetoresistance, Electrical resistivity

1. 緒 言

炭素繊維/炭素複合材料はその比強度及び比弾性率が高いことのゆえに、近年、航空宇宙用材料あるいは生体

用材料等として注目を集めている。この材料の製法には二通りあり、一つは炭素繊維の織布等に樹脂又はピッチを含浸し、これを炭化、黒鉛化する含浸法であり、他は

炭素繊維上あるいはそれらの間に熱分解 (CVD) 炭素を沈積させる方法である。後者の CVD (chemical vapor deposition) 法はメタンあるいはプロパンなどの炭化水素ガスを 1000°~2300°C の高温で熱分解することにより、基板上に炭素を直接沈積させる方法である。この方法は、炭素繊維/CVD 炭素複合材 (以下 “C/C 複合材” という) の製法のみならず、高配向黒鉛あるいは炭素抵抗体の製法、炭素材料の開気孔への炭素含浸及びセラミックスの炭素被覆等幅広く応用されている。その際、生成した熱分解炭素の組織、構造あるいは各種の物性等は、熱分解条件すなわち、熱分解温度、原料ガス成分及びその流速等に大きく依存することが知られている¹⁾。C/C 複合材の製法においては、その経済性から熱分解温度は 1000°~1500°C の比較的低温に限られており、その際生成する熱分解炭素の組織は直交ニコル下の偏光顕微鏡観察により、isotropic (ISO), rough columnar (RC) 及び smooth columnar (SC) に分類される^{2)~7)}。ISO 組織を持つ炭素 (以下 “ISO 炭素” という) は RC 及び SC の組織の炭素 (以下、それぞれ “RC 炭素” 及び “SC 炭素” という) に比べて、低密度であり、かつ光学的に等方質である。これに対して RC 炭素及び SC 炭素は異方性を有し、RC 炭素の異方性は SC 炭素のそれよりも大である^{4), 6)}。しかしながら、それらの炭素の面間隔の値には差が認められず^{2), 4), 5)}、不明な点も多い。また、これらの炭素を高温で熱処理したときの黒鉛化性は、その組織により大きく異なることが予想される。一方、電気抵抗率及び磁気抵抗は炭素の構造変化に従い大きく変化する。特に磁気抵抗は以下の理由で炭素材料の構造を明らかにする有効な手段として知られている⁸⁾。すなわち、(1) 非晶質、乱層構造及び黒鉛構造を持つ炭素に対して、それぞれ異なる挙動を示す。(2) 乱層構造及び黒鉛構造を持つ炭素材料においては結晶子の配向性を知る

ことができる。(3) 黒鉛構造炭素に対しては面間隔 $d_{(002)}$ と良い相関を示し、黒鉛化度の尺度となる。また、非常に構造敏感な量で、単結晶黒鉛に至るまでその測定値は急激に増大する。したがって X 線パラメーターが飽和する黒鉛化の進んだ領域の炭素材料に対して特に有効である。(4) 測定は成形体であれば小さくても測定可能。例えば、炭素繊維 1 本についての測定例もある⁹⁾。

本報では、ISO, RC 及び SC 炭素を含む C/C 複合材 (以下、それぞれ “ISO 複合材”, “RC 複合材” 及び “SC 複合材” という) 及びこれらを高温処理したものの電気抵抗率及び磁気抵抗を測定し、光学的異方性と関連して ISO, RC 及び SC 炭素の構造並びにその黒鉛化性を考察する。

2. 実 験

2.1 試 料

C/C 複合材は既報²⁾と同様な装置を用い、炭素繊維を一方方向に約 50 vol% 詰めた黒鉛反応筒において、プロパン-水素混合ガスを 1300°C で熱分解することにより得た。本実験で用いた炭素繊維はポリアクリロニトリル (PAN) 系のものである。組織の異なる ISO, RC 及び SC の熱分解炭素を得るため、既報の結果²⁾から、ガスの流量は 1000 ml/min として、そのガスのプロパン分圧をそれぞれ 20, 60 及び 120 Torr とした。60 及び 120 Torr では、必ずしも RC 及び SC 炭素の単一相を示さ

Table 1. Densities, X-ray parameters and structure of CVD carbon matrices.

	Optical appearance and r_x/r_z	Density (g/cm ³)	$d_{(002)}$ Å	$L_{c(002)}$ Å
ISO	isotropic (1.05)	1.75±0.02	3.43±0.01	61±5
RC	anisotropic (1.58)	2.06±0.02	3.43±0.01	65±5
SC	anisotropic (1.15)	-	-	-

Fig. 1. Microstructures of as-deposited C/C composites.

なかった。そこで、組織を観察しながらサンプリングを行い、約 95% 以上が RC あるいは SC 炭素と認められるものを供試体とした。これら ISO, RC 及び SC 複合材の代表的な直交ニコル下での偏光顕微鏡写真を図 1 に示す。また、それら熱分解炭素の反射率比 (r_x/r_z)、密度及び X 線パラメーターを表 1 に示す。反射率比は木村ら¹⁰⁾の方法により、密度はピクノメーターで測定した。また、X 線パラメーターは学振法¹¹⁾に準じて測定した。SC 炭素の密度及び X 線パラメーターは、その密度が RC のそれに近く、比重差により分離することが困難であり、測定できなかった。

組織の異なる C/C 複合材の磁気抵抗の測定においては、比較のため炭素繊維単味についても行った。その炭素繊維は、熱分解温度と同じ 1300°C で約 2 時間、アルゴン中で熱処理されたものである。

また、これら組織の異なる熱分解炭素の黒鉛化性を調べるため、これらを含む C/C 複合材及び炭素繊維をアルゴン中において、3000°C で約 30 分間熱処理したものについて、磁気抵抗を測定した。

2.2 測 定

電気抵抗率及び磁気抵抗は、繊維軸が長手方向になるように切り出した長方形の試料 (0.6×0.6×6.5 mm) について測定した。また、炭素繊維は約 400 本の束について測定した。導線としては金線を用い、試料の長手方向 (繊維軸方向) の両端に電流端子を金ペーストで接着し、同方向の中間に約 3 mm 間隔の電圧降下測定用端子を接着して、いわゆる 4 端子法により測定した。電圧降下は Keithley 社製ナノボルト・メーターを用いて測定した。

電気抵抗率の測定は室温で行った。磁気抵抗の測定は複合材料及び 1300°C 熱処理の炭素繊維については液体窒素温度 (77 K) 及び液体ヘリウム温度 (4.2 K) で行い¹²⁾、3000°C 熱処理の複合材及び繊維については液体窒素温度で行った¹³⁾。磁気抵抗の測定においては試料を液体窒素中あるいは液体ヘリウム中にどぶ漬けし、 10^{-5} の電流安定度を持つ電流電源を用いて $10 \sim 50$ mA/mm² の一定電流を流し、磁場ゼロのときの抵抗率 $\rho(0)$ 及び磁場を加えたときの抵抗率 $\rho(B)$ から次式により磁気抵抗 $\Delta\rho/\rho$ を決定した。

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)}$$

本実験のように一定電流を流して電圧降下を測定するときの磁気抵抗は、

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{V(B) - V(0)}{V(0)}$$

と表される。ここに $V(0)$ 及び $V(B)$ はそれぞれ磁場ゼロ及び磁場 B を加えたときの電圧降下である。77 K における $\Delta\rho/\rho$ の測定は最高磁場 10 kG の電磁石を用い、4.2 K における測定は最高磁場 65 kG の超電導コイルを用いた。磁場は電磁石の場合、Bell 社製 640 ガ

ウスメーターにより決定し、超電導コイルの場合は高性能 GaAs ホール素子の出力電圧により決定した。炭素及び黒鉛のような異方性の高い結晶子からなる試料では、磁気抵抗 $\Delta\rho/\rho$ は磁場方向により異方性を示す。測定は $\Delta\rho/\rho$ の最大値又は絶対値の最大が測定される磁場方向で行った。この方向は見掛けの電流方向とほぼ直交し、この位置で測定される $\Delta\rho/\rho$ を最大横磁気抵抗といい、ここでは $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ で表す¹²⁾。また、4.2 K では試料の異方性を検討するために、 $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ が測定される方向に直角な面内で磁場方向を変えて測定したときに $\Delta\rho/\rho$ が最小となる方向についても磁気抵抗を測定した。この磁場方向は見掛けの電流方向とほぼ一致し、この位置で測定される $\Delta\rho/\rho$ を縦磁気抵抗といい、ここでは $(\Delta\rho/\rho)_\parallel$ で表す。上方向と//方向は互いに直交する。一方、黒鉛化度を表す一つの尺度に結晶子平均横磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ がある。この値は一定磁場において、互いに直交する三方向での磁気抵抗の和として定義される¹²⁾。本報では、3000°C で熱処理した試料に対し、 $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ 及び $(\Delta\rho/\rho)_\parallel$ 、更にこれらと互いに直交する磁場方向における磁気抵抗を 77 K において測定し、 $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ を定めた。

3. 結 果

ISO, RC 及び SC 複合材並びに 1300°C で熱処理した炭素繊維の室温における電気抵抗率を表 2 に示す。ISO 複合材は他に比べて電気抵抗率は大きく、SC 複合材、RC 複合材の順に小さくなっている。この傾向は、熱分解炭素の光学的異方性の結果とよく対応する。すなわち、光学的に等方的な ISO 炭素を含むものが最も抵抗率が高く、光学的異方性の大きい RC 炭素を含むものが最も低い抵抗率を示す。炭素繊維に対する結果は、約 1300°C で熱処理した PAN 系炭素繊維の値¹⁴⁾とほぼ一致した。C/C 複合材及び炭素繊維単味の磁気抵抗を 77 K で測定したが、10 kG の磁場でもすべての試料において磁気抵抗は、検出できなかった。そこで、これらの試料について、4.2 K における磁気抵抗の磁場依存を 65 kG まで測定した。結果を図 2 に示す。RC 複合材においては、 $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ 、 $(\Delta\rho/\rho)_\parallel$ とともに負を示した。その $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ の絶対値は大きく、 $(\Delta\rho/\rho)_\parallel$ との差も大きい。一方、SC 炭素材あるいは ISO 炭素材においては、磁場の増加に伴い $(\Delta\rho/\rho)_\parallel$ は正あるいは負から正の変化を示

Table 2. Electrical resistivities of C/C composites and heat-treated C/C composites.

	As-deposited $\times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	Heat-treated at 3000°C $\times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$
ISO	2.1±0.2	1.2±0.2
RC	1.0±0.2	0.3±0.2
SC	1.6±0.2	0.7±0.2
fiber	1.4±0.2	1.1±0.2

Fig. 2. Magnetoresistances of as-deposited C/C composites containing various types of CVD carbon (4.2 K).

したのに対して、 $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ は負を示し、高磁場で飽和する傾向が見られ、その絶対値も小さい。炭素繊維単味の $(\Delta\rho/\rho)_{\parallel}$ 及び $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ はともに正で、磁場の増加に対して単調増加の磁場依存を示した。

3000°Cで高温処理した試料について、組織観察した大きな変化は認められなかった。C/C複合材の電気抵抗率は高温処理により、表2に示すように低下したが、異なる組織の炭素間における相対的な大きさの順序には変化が見られなかった。高温処理した試料の77 Kにおける磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ を図3に示す。ISO複合材の $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ は炭素繊維単味のそれと同程度の大きさの負磁気抵抗を示した。これに対して、RCあるいはSC複合

Fig. 3. Magnetoresistances of 3000°C heat-treated C/C composites and carbon fiber (77 K).

材の $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ は正となった。これら試料の $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ の絶対値は、磁場の増加に対して単調に増加した。10 kGにおけるRC及びSC複合材のその値は、それぞれ9.4%及び1.3%であり、ISO複合材及び炭素繊維のそれはともに -0.39% であった。一方、10 kGでの結晶子平均横磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ はRC、SC及びISO複合材に対して、それぞれ19.2%、2.65%及び -0.92% であり、炭素繊維のそれは -0.81% であった。

4. 考 察

本実験で測定したC/C複合材中の熱分解炭素の密度、X線パラメーターは、カーボンフェルト上でメタンを熱分解したLollらの結果とほぼ一致した⁴⁾。本実験ではSC炭素のX線パラメーターは測定できなかったが、彼らはSC炭素の面間隔は $3.44 \text{ \AA}$ であると報告している。本実験では、ISO炭素の光学的反射率比がほぼ0であるのに対して、RC及びSCの反射率比はそれぞれ1.58及び1.15を示した。このことは、これらの炭素の構造にも差があることを示唆している。しかしながら、ISO及びRC炭素の面間隔は等しく、X線回折より、これら熱分解炭素の構造を比較することは困難である。

炭素材料の磁気抵抗は多く測定されている。これまでに得られた測定結果を総合すると、それは気孔及び試料形状等にほとんど依存せず、炭素の結晶完全性と密接な関係を持つ。コークスなどの易黒鉛化炭素を熱処理すると、熱処理温度の増加に伴い、非晶質炭素から乱層構造炭素、黒鉛構造を持つ炭素へと変化する。Hishiyama⁹⁾はコークスの熱処理に伴う最大横磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ を測定した。その結果によれば、液体窒素温度(77 K)では、非晶質炭素の磁気抵抗は検出できないが、六方網面の2次元的な広がりがある程度発達した乱層構造の炭素では負、黒鉛構造炭素では正の磁気抵抗を示す。これら負及び正の磁気抵抗は、六方網面に垂直な軸と磁場とのなす角の変化に伴い異方性を示す¹²⁾。一方、液体ヘリウム温度(4.2 K)では、非晶質炭素に対しては正の磁気抵抗を示し、乱層構造炭素及び黒鉛構造の炭素に対しては液体窒素の場合と同様にそれぞれ異方性のある負及び正の磁気抵抗を示す。非晶質炭素において測定される正の磁気抵抗は、その伝導機構により磁場方向による異方性は現れない¹³⁾。

C/C複合材の磁気抵抗が77 Kで検出されなかったこ

とは、炭素繊維を含めて非晶質であるか、あるいは六方網面の2次元的な規則性を持つ領域が、この温度で負の磁気抵抗を示すほど十分な大きさを持っていないことを示す。しかし、4.2 Kにおける $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ 及び $(\Delta\rho/\rho)_\parallel$ の結果を炭素繊維単味の場合も含めて検討すると、C/C複合材中の炭素繊維とマトリックス部分の生成炭素の構造の違いが明らかになる。すなわち、炭素繊維は $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ 、 $(\Delta\rho/\rho)_\parallel$ ともに正を示し、かつその差も小さいことから、その構造はほとんど非晶質であると考えられる。一方、RC複合材に顕著に見られる負の磁気抵抗及び $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ と $(\Delta\rho/\rho)_\parallel$ の差が大きいことは、配向性を持つ乱層構造の特徴であり、RC炭素は繊維軸方向に沿って六方網面が比較的発達した炭素と考えられる。SC及びISO複合材においては、 $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ が負、 $(\Delta\rho/\rho)_\parallel$ が正又は高磁場で正となることから、正磁気抵抗を示す非晶質の炭素繊維からの寄与と負の磁気抵抗を示す乱層構造のマトリックス部分からの寄与とが重なっているものと考えられ、その異方性からやはり繊維軸方向に六方網面がある程度発達していることが伺える。このような正負磁気抵抗の重なりは、RC複合材においても生じていると思われるが、RC炭素の層面の発達が比較的大きいこと及び電気抵抗率が炭素繊維よりも小さいことのため、正磁気抵抗の寄与が大きく測定結果に現れたものと考えられる。以上のことから、C/C複合材は非晶質炭素繊維の周囲に、繊維軸方向に六方網面が配向した乱層構造炭素が沈積したものと考えられる。

C/C複合材中の組織の異なる熱分解炭素の黒鉛化性を調べるため、C/C複合材を3000°Cで熱処理した後、77 Kで磁気抵抗を測定した。易黒鉛化性炭素であるコークスを3000°Cで熱処理すると、黒鉛化が進み、その磁気抵抗は正となるが⁹⁾、典型的な難黒鉛化炭素であるガラス状炭素は高温処理しても黒鉛化せず、負の磁気抵抗を示す¹⁰⁾。RC及びSC複合材の $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ はともに正であり、かつ炭素繊維のそれは負であることから、RC及びSC炭素はともに易黒鉛化炭素であることが分る。10 kGにおけるRC複合材の $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ が、同磁場におけるSC複合材のその約7倍を示すことから、RC炭素がSC炭素よりも良く黒鉛化することを示している。ISO複合材の $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ は炭素繊維単味のそれとほとんど同じ負の磁場依存を示し、これらの炭素は同程度の難黒鉛化炭素であることが分る。また、これら $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ の結果は、炭素の黒鉛化度と関連する $\overline{(\Delta\rho/\rho)_{cr}}$ の結果とよく一致した。以上の結果は、マトリックスの熱分解炭素の偏光顕微鏡による観察結果と良く対応する。熱処理した複合材の電気抵抗率も、磁気抵抗の結果と同様に、そのマトリックスの組織の違いを良く反映している。以上のことから、高温処理により良く黒鉛化する熱分解炭素は、偏光顕微鏡により大きな光学的異方性が観察されるRC炭素

で、それは良質の易黒鉛化炭素といえる。

5. 結 語

ISO、RC及びSCの組織の異なる炭素を含むC/C複合材を1300°Cでプロパン-水素混合ガスを熱分解することにより作製した。これら組織の異なる熱分解炭素の構造及びその黒鉛化性を検討するために、そのC/C複合材及びそれを3000°Cで熱処理したものについて、電気抵抗率及び磁気抵抗を測定した。得られた結果は次のように要約される。

(1) 4.2 Kにおける磁気抵抗の結果から、C/C複合材中の炭素繊維が非晶質炭素であるのに対して、マトリックスの熱分解炭素は乱層構造を持つ炭素であり、その炭素の六方網面が繊維軸方向に配向していることが分る。特にRC炭素は他の炭素に比較して六方網面が広く発達していると考えられる。

(2) 3000°Cで熱処理したC/C複合材の77 Kにおける磁気抵抗の結果から、ISO炭素は炭素繊維と同様に難黒鉛化炭素であり、RC及びSC炭素は易黒鉛化炭素であることが分る。特にRC炭素は良く黒鉛化する。

(3) C/C複合材の電気抵抗率はそのマトリックスにより異なり、ISO、SC、RC炭素の順に小さい。3000°C熱処理により、それらの抵抗率は全体的に低下するが、その相対的な大きさの順序は変わらなかった。この結果は、C/C複合材の組織及び磁気抵抗の測定結果と良く対応する。

文 献

- 1) J.C. Bokros, "Chemistry and Physics of Carbon", Ed. by P.L. Walker, Jr., Marcel Dekker, Vol. 5 (1969) p. 17-118.
- 2) S. Kimura, E. Yasuda, N. Tanaka and S. Kasuya, *High Temp.-High Press.*, **13**, 193-99 (1981).
- 3) W.D. Kotrensky, "Chemistry and Physics of Carbon", Ed. by P.L. Walker, Jr. and A. Thrower, Marcel Dekker, Vol. 9 (1973) p. 173-262.
- 4) P. Loll, P. Delhaes and A. Pacault, *Carbon*, **15**, 583-90 (1977).
- 5) H.O. Pierson and M.L. Lieberman, *ibid.*, **13**, 159-66 (1975).
- 6) J.C. Bokros, *ibid.*, **3**, 17-29 (1965).
- 7) B. Granoff, *ibid.*, **12**, 681-83 (1974).
- 8) 菱山幸寿, 炭素, **107**, 149-62 (1981).
- 9) 菱山幸寿, 山田恵彦, 炭素, **77**, 55-60 (1974).
- 10) 木村脩七, 田中英彦, 安田栄一, 鈴木弘茂, 炭素, **76**, 7-12 (1974).
- 11) 炭素材料研究会, "炭素材料入門", 科学技術社 (1972) p. 184-92.
- 12) 菱山幸寿, 籀木 裕, 炭素, **98**, 89-95 (1979).
- 13) Y. Hishiyama, Y. Kaburagi and A. Ono, *Carbon*, **17**, 265-76 (1979).
- 14) T. Yamaguchi, *ibid.*, **2**, 95-96 (1964).
- 15) Y. Hishiyama, *ibid.*, **8**, 256-69 (1970).
- 16) T. Yamaguchi, *ibid.*, **1**, 47-50 (1963).