海水中における Al 流電陽極の電流効率の研究*

T. J. Lennox, Jr., **, M. H. Peterson** & R. E. Groover**

Al 陽極は海水中において船尾の防食にほぼ 10 年ほど前から使用されている。当初使用された陽極は 5% の Zn を含有する Al 合金で、電流効率が 53%, 有効電氣量が 725 A·hr/lb であった。

しかし各研究者から報告される電流効率にはいつものく違いがあった。これは陽極の研究が海水での使用条件に似せた実験室内のさまざまな電解質中で行なわれたり、現場で行なわれたりしたためで、さけられないものと思われる。

特に実験室試験では、陽極電流密度の値が現場で使われる値に比較してはるかに高かった。そしてく違いのもっと重要な原因は、たぶんある研究者が実験室で用いた小さいチル鋳物の陽極とまた他の人が用いた実物大の製品陽極との間の冶金的な相違であろうと考えられる。

1962 年の Naval Research Laboratory の報告によれば海中使用に近い条件における実物大の市販の Al-5% Zn 合金の電流効率は 25% 以下であった。この陽極の発生電流特性は高抵抗の表面皮膜を生成することを示していた。この Al-5% Zn 合金陽極の電位は海軍の Zn 陽極規格 (MIL-A-18001 G) よりも約 70 mV 貴であった。

閉路電位が海軍の Zn 陽極規格と大体同程度で、電流効率も改善されるような Al 陽極に関心がもたれたということは最近 5 年間の文献から明らかである。この間 Al 陽極の効率は進歩してメーカーによれば 80~95% となり、これは 1,080~1,280 A·hr/lb に相当している。しかしその新合金の効率も実験室の値と現地における実物とはく違っていた。NRL の予備試験ではそれらの新合金はいくぶん改善されたけれども効率がメーカーの主張する値より低かった。一例をあげれば 50% 未満の効率が出ている。

もし実際に Al の理論値通りの高い電氣量 (A·hr/lb) が得られれば Al 陽極の使用は相当な経済的利点をもたらす。そのうえ Zn 陽極の代りに軽量の陽極を使えることは深海における潜水艦や機器の外装のように重量制限のある構造物の陰極防食にとって有利である。したがって米国海軍は Al 陽極に相当な関心を持っている。

旧組成の Al 陽極の性能を改善したいという要求や、Hg を含む新しい種類の陽極の出現に伴い NRL はフロリダ州 Key West において Al 陽極特性の研究を開始した。試験条件は臨海使用と本質において同じである。

この研究には五つのメーカーの 26 本の陽極が供試され、同時に比較用に MIL-A-18001 G に相当する 2 種類の Zn 陽極を含めたのが特徴である。供試した全陽極はいずれも各メーカーの製品である。A, B, C, D, E の記号を任意にきめて 5 メーカーの製品を確認しやすくした。

実験の詳細

実験場

過去 3 年間、NRL 冶金部の臨海腐食研究室はフロリダ州の Key West において海水中における金属の特性を研究してきた。ここでは Z 型鋼杭で作った 900 ft の護岸をこの実験の陰極として用いた。

海水の比抵抗や温度は定期的に測定した。比抵抗の変化は 16~21 $\Omega \cdot \text{cm}$ で典型的な海水の四季変化の範囲内にあった。水温変化は 69~90°F (20.5~32.1°C) であった。この実験期間における海水の比抵抗と温度のデータを図 1 に示す。護岸 (陰極) 電位の経時変化も図 1 に示す。当初の陰極電位は -0.615 V (Ag/AgCl 電極) で 3

図 1 海水の比抵抗、温度および陰極電位の経時変化

* 訳者：海野武人 (中川防蝕工業株式会社)

** Naval Research Laboratory Washington, D.C.
(原文) A Study of Electrochemical Efficiencies of Aluminum Galvanic Anodes in Sea Water. Mater. Prot., Vol. 7, No. 2, 33~37 (1968) Feb.

表 1 供試 Al 合金陽極の化学組成

種別記号	化 学 組 成 (%)					
	Zn	Sn	Hg	B	Fe	Al ⁽¹⁾
A	4.92	0.09	—	—	0.06	残
B	6.73	0.13	—	0.02	0.05	残
C	4.35	0.07	—	—	0.06	残
D	1.52	0.15	—	—	0.06	残
E	0.56	—	0.04	—	0.06	残

(1) Si のような他の普通の不純物を除く

日以内に -0.65 V に分極し、その後全期間にわたってその $\pm 10\text{ mV}$ の範囲内にあった。

陽 極

表 1 には供試 Al 合金各種の化学組成の公称値と試料確認のために任意につけた記号を示す。化学組成は新しい Al 陽極の電気化学的特性を知るのに本質的には役に立たないが、市販で入手できる各種陽極について性能範囲を予想する手がかりとするために示しておいた。

A から D までの Al 陽極はそれぞれ Zn と Sn を含む陽極 B は硼素も含んでいる。少量の Zn と Hg を含む陽極 E を追加してある。陽極 A～C には独特の熱処理が必要でその結果電気化学的特性が改善されているという。陽極 D のメーカーは陽極性能改善に熱処理が必要かどうかを明らかにしていない。陽極 E に必要なのは熱処理以外の特別な処理であるが、それは明示していない。

D 以外の陽極の寸法は $6'' \times 12'' \times 1\frac{1}{4}''$ で、最初の表面積は 189 in^2 、船体用の陽極 D は $2'' \times 4'' \times 15\frac{1}{2}''$ で、その最初の表面積は 193 in^2 である。D には押し出し成形品の棒状陽極もあり、その寸法は直径 $3/4'' \times$ 長さ $13'$ である。

いくつかの陽極には銅の芯金 (Zn メッキなし) が鑄込んであり、他は芯金なしの陽極として供試した。芯金が鑄込んであるものはそれと陽極材質との間の抵抗を測定した。多くの陽極は両者の間に $300\ \Omega$ 以上のきわめて高い抵抗が実測された。

これらの過大な抵抗は実験前に陽極と芯金を貫通する穴をあけ、タップを立て、ネジを通すことで除いた。この方法で両者の間の接触抵抗は非常に小さくなった。ネジ締付け部はエポキシ樹脂で海水を封じた。

芯金を鑄込まない陽極は穴をあけ、タップを立て直径 $1/2''$ の鋼アイボルトを吊金具として陽極にしめつけ接触抵抗を小さくするようにした。アイボルト周囲の凹部はエポキシ樹脂で海水から封じた。実験前に測定した陽極と芯金あるいはアイボルトとのしめつけ部の抵抗は $0.00001\ \Omega$ 以下であった。

実験操作

No. 6 絶縁単芯導線で陽極を保持し、各陽極と鋼陰極とを電氣的につないだ。陽極芯金あるいはアイボルトへの電氣的な接続は穴あけ、タップ立て、ねじ込みで行な

いハンダづけで接触抵抗を小さくした。陰極における各陽極の電氣的接続は陰極に溶接した鉄板に直径 $3/8''$ の黄銅製植込ボルトをろうづけした。こういう場所では機械的接続に加えてすべての接続部をハンダづけし金属回路の抵抗を小さくした。接続部や芯金の露出部は絶縁性の塗布剤でおおい、ビニルテープを巻いて水密とし、これらの部分への電流の損失を防いだ。

今回の実験は海中での使用で予想される電流密度において Al 陽極の電気化学的特性を調べるために計画したものである。陽極は鋼陰極が本質的に分極が進まないように間隔を置いて設置し、電流は回路中の抵抗で調節した。正確に $0.01\ \Omega$ のシャントを電流測定用に回路に組込んだ。各メーカーが選んだ陽極の回路には $0.5\ \Omega$ の抵抗を置いて発生電流を押さえ陽極電流密度を調整した。残りの陽極は $0.01\ \Omega$ の抵抗だけであった。

実験の最初の数日間は回路中の抵抗が $0.01\ \Omega$ だけの陽極の発生電流は過大な値となり、従って陽極電流密度もきわめて高かった。測定された発生電流値からは陽極寿命や浸漬期間は計画よりずっと短かいであろうと推測された。14 日経過後あらかじめ電流制限しなかった各陽極の回路に $0.28\ \Omega$ の抵抗を加えた。 $0.28\ \Omega$ と $0.5\ \Omega$ の抵抗を加えたので陽極電流密度の範囲は $372 \sim 720\text{ mA/ft}^2$ となった。

各金属回路中の全抵抗をあらかじめ実験前に測定したところ最大抵抗 $0.06\ \Omega$ であった。これらの回路抵抗は陽極電流密度を調整するために加えた $0.28\ \Omega$ や $0.5\ \Omega$ を含まないのは当然であるが、電量計の抵抗、 $0.01\ \Omega$ のシャント、導線や導体の抵抗をすべて含んでいる。

実際の条件では流電陽極の電流密度はもっと低いこともあり高いこともあるが、この実験では各陽極回路に発生電流を継続的に積算するための電量計が置いてあるので低い電流密度は限定されている。使用した特殊な電量計は 2% の定格精度を得るのに最小電流 0.5 A を必要とした。前回の実験では電量計が信頼できたが今回の実験では大きな誤差があった。そのため全発生電流値 ($\text{A} \cdot \text{hr}$) は各陽極の発生電流-時間曲線から図式積分で算出した。

各陽極の発生電流は取り付け 2 時間後、24 時間後、最初の 1 週間は毎日、そしてその後の実験期間の 254 日間 (8 ヶ月半) は大体週一度測定した。この方法で測定した全発生電流は実験後もなお使用している二つの電量計の積算値と 0.6% 以内で一致した。しかも比較用に用いた 2 種類の Zn 陽極の効率は図式積分した全発生電流値が 1% 以内の精度であったことを明示している。

陽極は特定メーカーの製品でも考慮することなく任意に陰極に沿って配置した。電流密度調整のため $0.28\ \Omega$ および $0.5\ \Omega$ の抵抗を加えた陽極は陰極に沿って交互に

表 2 Al 陽 極 の 電 気 化 学 的 特 性
(254 日間海水浸漬; Key West, Fla.)

陽極種別	試 料 No.		閉路電位 V(Ag/AgCl)		全 電 気 量 (A·hr)		電流効率 (%)	ガス発生数 (泡/min)	発 生 電 流 経 時 変 化
	NRL	製 品	初 期	254 日 後	理 論 値	実 測 値			
A	1	—	—	-1.08	4,130	3,599	87.3	なし	例外あるも Zn に同じ
	2	—	—	-1.07	4,040	3,388	84.0	なし	
	3	—	-1.09	-1.06	6,065	5,212	85.9	なし	
	4	—	-1.13	-1.10	6,310	5,440	86.2	なし	
B	7	—	—	-1.05	7,100	3,180	44.8	94	種々変化あり
	8	—	—	-1.04	7,200	3,356	46.6	114	
	9	—	-1.08	-1.04	8,630	4,842	56.1	184	
	10	—	-1.12	-1.06	7,040	5,608	79.8	なし	
C	17	A-1	—	—	3,545	2,702	76.3	26	本質的に Zn に 同じ
	18	A-2	-1.11	-1.09	6,200	5,292	85.3	なし	
	19	7	-1.12	-1.07	8,060	5,279	65.4	小泡多数	
	21	9	-1.14	-1.09	6,730	5,720	85.1	なし	
	23	12	—	-1.07	4,880	3,297	67.5	40	
	25	14	—	-1.07	5,970	3,589	60.1	なし	
D	28	—	—	-0.98	7,780	2,494	32.1	無数	不 満 足
	30	—	-1.05	-1.00	10,870	3,403	31.4	無数	
	31	—	—	-0.98	8,020	2,709	33.8	148	
	32	—	-1.05	-0.99	11,210	3,594	32.1	110	
	39	棒 状	-1.03	—	3,890	2,412	62.3	あり	
	40		-1.02	—	3,590	2,297	63.9	あり	
E	33	3050	-1.05	-1.09~-1.25	5,000	4,859	97.3	なし	} Zn に 同 じ
	34	3231	—	-1.08	3,305	3,177	96.0	なし	
	35	3234	—	-1.09	3,140	3,042	97.0	なし	
	36	3084	—	-1.07	3,560	3,332	93.7	なし	
	37	3168	-1.05	-0.97~-1.01	5,020	4,876	97.1	なし	
	38	3170	—	-1.08	3,285	3,165	96.3	なし	} 変 化 な し
	15	{ zinc (MIL-A-18001 G)	—	-1.03	3,165	3,170	100.1	なし	
	16		-1.04	-1.02	4,835	4,812	99.5	なし	

配置した。この陽極配置の計画は、陽極性能に与えるいっさいの局部的影響をさけ、結果に片寄りの生ずる原因を除こうとしたものである。こうして局部的な影響はこの実験には生じなかった。

各陽極の有効電位差を調べるために、まず抵抗なしで次に既知の抵抗を加えて流電回路の初期電流を測定した。付加抵抗に対する発生電流の関数のプロットは直線となり、その傾きは有効電位差の逆数に等しかった。もし実験中に陽極が陰分極かが起これば直線とはならない。

実験終了後は全陽極を 176~185°F (80~85°C) の 2 % クロム酸 + 5 % 磷酸溶液中で化学処理し、そのあと試験後の重量を測定した。この洗浄液による Al の腐食は 1 時間の処理でもきわめてわずかであった。これは完全に洗浄した陽極をさらに溶液中に 2 時間以上再浸漬しても重量変化がないという事実から明らかであった。陽極の重量減は ±1 g 以内まで求めた。

結 果

閉路電位

全陽極の閉路電位を表 2 に示した。この表には代表的な陽極の初期の電位と全陽極の実験終了前の電位とを示した。

初期のデータからわかるように、代表的な船体用 Al 陽極はいずれも少なくとも Zn と同程度の卑な閉路電位である。実験終了時に測定した閉路電位の大部分も少なくとも Zn 陽極と同程度の卑な電位である。主な例外は陽極 D で、閉路電位が Zn 陽極よりも 20~40 mV 貴であ

った。これらの陽極にはその表面に非常に硬い固着性の腐食生成物が附着していた。これらの陽極が比較的貴な閉路電位なのはおそらくこの腐食生成物皮膜による IR-降下のためであろうと思われる。

E 陽極 6 本のうち 1 本は、抵抗-発生電流の関係は直線ではなく変化のある陽分極を示した。

発生電流の経時特性

各種の Al 陽極の発生電流経時特性を Zn 陽極と比較して表 2 に示す。E 陽極を除く全陽極がいろいろな発生電流経時特性を示したが、E 陽極は本質的に Zn 陽極と同様な発生電流特性を示し、この E 種の陽極は時間が経過しても発生電流が減衰しなかった。防食電流はこの種の陽極から確実に得ることができる。

A 陽極の発生電流は No.3 を除けば Zn と同程度かもししくはそれより大きい。この No.3 陽極の発生電流は 222 日後に Zn 以下に低下した。No.2 陽極も 210 日後に表面に発生電流を阻害するような腐食生成物ができ始めたが発生電流は Zn 以下に下らなかった。

B 陽極の No.7, 8 および 9 もまた Zn 陽極に比較して発生電流が低下している。これは No.9 が最も顕著である。この陽極の発生電流は当初は高電流密度であったが 254 日の実験期間の終了近くになって Zn 陽極以下の低電流密度に低下した。これらの A および B 陽極はいずれも適切な消耗をせず、陽極寸法の変化が発生電流の次第に減衰する重要な原因になっていると考えられる。

C 陽極は発生電流特性が大体 Zn 陽極に似ている。し

かし約 100 日後、No. 19 の発生電流は次第に減少し始めその後実験中は Zn と同程度であった。

60 日経過しないうちに D 陽極の表面には電流を阻害する腐食生成物の形成の兆候が明らかとなった。この D 陽極は電流の減衰がかなり激しく、大体 120 日後には当初高電流密度であった発生電流は Zn 以下の低電流密度に低下した。D 陽極は海水中の陰極防食には使用できない。

電気化学的(電流)効率

供試した全陽極の電気化学的(電流)効率を表 2 に示す。Zn 陽極の効率は 99.5~100.1% であった。100% を越える効率というのは異常であるが、0.1% はたぶん実験誤差であろう。

最も効率の高い Al 陽極は E である。この種類では最低のものでも 93.7% で、これは大体 1,265 A·hr/lb に相当する。Zn 陽極は効率 100% で 372 A·hr/lb である。したがってこのデータからみれば同一重量について E 種の Al 陽極は Zn 陽極の 3.5 倍以上の電気量(A·hr/lb)を期待できる。

A 陽極は 2 番目に高い効率を示してその特性は安定していた。この種類は効率の最低値でも 84% を示しこれは 1,130 A·hr/lb に相当する。A 陽極はこの効率のとき効率 100% の Zn 陽極に比較して 3.1 倍の有効電気量となる。

A および E の Al 陽極の電気量は経済的に非常に有利で陰極防食において長寿命の陽極となりうる。A 陽極はある 1 社だけの製品を代表している。各メーカーの類似組成の陽極効率における違いを考慮すると、相当広範囲にわたる電流効率が得られるだろうということは明らかである。

A, B および C 陽極は熱処理を必要とする点で似ているが、各々別な理由を有している。表 2 のデータはこの種類の陽極は高い効率を得られることを示しているが、これらの材料では常に高い効率を得られるものと期待することはできない。B の効率は 44.8~79.8% で C は 60.1~85.3% である。この B および C については製造上の管理が十分でなかったものと思われる。これらの種類の Al 陽極を用いて陰極防食の計画をたてるとその予想はまったく誤ってしまう。したがってこれらの陽極の使用は軽量であるということが重要な理由となるほかはその価値が疑わしい。

E 陽極もまたただ 1 社から提供されたものである。他のメーカーに造らせた材料を加えるとか、あるいはそのメーカーから少なくとも数ロットをとって実験し、この種材料では一貫した性能が保たれることを明らかにするのが当面の問題であろう。

最低の効率を示したのは陽極 D でそのうち船体用陽極

は 31.4~33.8% の範囲にある。これは 424~454 A·hr/lb に相当する。これらの陽極は実用に際しては除外される。なぜなら、この陽極は lb 当りのコストが大体 Zn と同じでないかぎり Zn よりも経済性が低く、また発生電流特性も流電陽極としてはもの足りない。D 種のうち棒状陽極の効率は船体用陽極より相当高いがそれでもメーカーのいう 80% の効率よりは低い。

Al 陽極の効率に関して注意を加えたいのは最近次のような発表があったためである。それは現在海中構造物に使用されている Al 陽極は最低効率が 55% すなわち 700 A·hr/lb とみなされていることである。この発表はかなり楽観的で現在 NRL で研究されている陽極のうちのいくつかは効率が 55% より相当低くなっている。残念ながら Al 陽極の効率は現場試験でのみ確認されるものであって金属組織的研究や化学組成からは予測することができない。

表 2 には各種 Al 陽極のガス発生速度の観察結果も示した。これは定性的であるが(気泡を数えることは現場試験条件で可能であった)、観察したガス発生速度と Al 陽極効率との間には非常によい相関性があった。Al 陽極からガス発生がなかったときに得た最低効率は 60% であった。ガス発生がない陽極のうち一つを除けば他はすべて少なくとも 80% の効率を示した。ガス発生速度が毎分 40 気泡以上のとき陽極効率は公称 65% 以下である。

これらの定性的なガス発生速度のデータは現在のところ Al 陽極の真の効率を立証する方法としてごく限られた価値しかもっていない。もしガス発生の定量的データが市販サイズの Al 陽極を用いて海水中におけるパイロットプラント規模の実験で得られれば電気化学的効率は正確に予測できるであろう。パイロットプラントと現場試験とから得た陽極効率のデータの相関性がいくつかの陽極について確立すれば陽極効率の確実な予測がこの方法で得られることになる。

A, D および E の Al 陽極と Zn 陽極の効率は本質的には電流密度に無関係である。B および C 陽極は電流密度に関連してさまざまな効率を示す。しかしそれはここで実験したよりもっと多数の陽極の成績から明確にきまら

腐食特性

陽極の腐食生成物の量と付着性はかなりさまざまである。Al 陽極のほとんどは Zn よりも多量の腐食生成物とその表面に付着している。しかし高電流密度で溶解する Al 陽極は一般に表面の腐食生成物は少量である。同様のことを他の流電陽極の研究でも述べたことがある。D 陽極の場合のみは腐食生成物が非常に硬く付着していてそのため削ったり、化学処理したりしてもこれを完全

には除去できない。

B陽極は Zn 陽極のように均一に腐食していた。E陽極は陽極を吊り下げた垂直方向に沿って溝状の腐食状況を示した。この現象の原因は不明である。他の Al 陽極は比較的不均一な腐食状態を呈した。

結 論

1) メーカー製の数種の Al 陽極の電気化学的特性試験の結果によると, Al 合金は有効で, 海水中における陰極防食用の比較的軽量の流電陽極として十分期待できる。

2) 文献における最近の報告に反して, 効率 35% 以下で閉路電位が Zn 陽極より貴な Al 陽極がいまなお市販されている。

3) Al 陽極の電気化学的効率は多くの場合, 同一メーカーの製品中でも, また公称上類似な組成の陽極でメーカーによってもそれぞれ異なっている。これは明らかにこれらの陽極に必要とされる冶金的处理における品質管理の不足である。

4) 実験した Al 陽極の多くは熱処理タイプもそれを必要としないものも 80% 以上の効率を示した。ある 1 社の陽極は確実に 93% 以上の効率を示した。しかし現在の研究ではメーカーによってさまざまに効率が異なるからこの合金も試料を追加して更に実験をすべきであろう。これはメーカーがたとえ同種の製品を造っていると思われる場合でもその通りである。

5) Al の効率を調べるのにガス発生を数える方法は有効のようである。この方法が陽極効率を決定するうえで信頼できるものとなるためには, その前に市販サイズの陽極についてデータを追加し, これらを現場使用の効率のデータと相関づけておく必要がある。

6) Al 陽極の閉路電位はさまざまである。陽極の多くは少なくとも Zn と同じくらい卑であるが, あるものは海軍の Zn 陽極規格 MIL-A-18001 G よりも貴である。

7) Al 陽極が発生電流を維持するという信頼度は長期間にわたると変わってくる。ある陽極では時間の経過とともに発生電流がかなり減少する。こういう特性を有

する Al 陽極は陰極防食では役に立たない。

8) 陽極金属と鑄込んだ芯金との間の大きい抵抗はアルミ陽極の問題点として残る。

以上のような欠点は Al 陽極が海水中の陰極防食において一般化される前にメーカーで解決しておかねばならない。

文 献

- 1) L.J.Waldron & M.H.Peterson : Current Output Studies of Aluminum Alloy Anodes, NRL Memorandum Report 1288, U.S. Naval Research Laboratory, Washington, D.C., March 1962.
- 2) R.L.Horst, Jr. : Latest Development with Aluminum Alloy Anodes, a paper presented at the South Central Regional NACE Conference, Houston, Texas, October 24~26, 1961.
- 3) T.Sakano & K. Toda : Studies on Al-Zn-In Alloy Anodes for Cathodic Protection, *Corrosion Engineering*, 11, No.11, 486~492 (1962) Nov.
- 4) B.Raclot : Reactive Anodes for Cathodic Protection, Recent Progress in Their Development (Al-Hg Alloys), Assoc. Techn. Maritime et Aeronautique, p.19, 1962
- 5) B.F. Brown, T.J.Lennox, Jr., M.H.Peterson, J. A. Smith & L. J. Waldron : Marine Corrosion Studies (First Interim Report of Progress), NRL Memorandum Report 1549, U.S. Naval Research Laboratory, Washington, D.C. July 1, 1964.
- 6) R.A.Hine & M.W. Wei : How Effective are Aluminum Anodes in Sea Water, *Mater. Prot.*, 3, No.11, 49~55 (1964) Nov.
- 7) C.F.Schrieber & J.T.Reding : Development of a New Aluminum Galvanic Anode for Sea Water Service, a paper presented at the Cathodic Protection Symposium—22nd Annual NACE Conference, Miami Beach, Florida, April 18~22, 1966.
- 8) J.J.Newport & J.T.Reding : The Influence of Alloying Elements on Aluminum Anodes in Sea Water, *Mater. Prot.*, 5, No.12, 15~18 (1966) Dec.
- 9) T.Sakano, K.Toda & M.Hanada : Tests on the Effects of Indium for High Performance Aluminum Anodes, *Mater. Prot.*, 5, No.12, 45~50 (1966) Dec.
- 10) B.F. Brown, B.W. Forgeson, T.J. Lennox, Jr., T.C. Lupton, R.L.Newbegin, M.H.Peterson, J.A.Smith & L. J. Waldron : Marine Corrosion Studies (Third Interim Report of Progress), NRL Memorandum Report 1634, U.S. Naval Research Laboratory, Washington, D.C. July 1965.
- 11) G.L.Doremus & J.G.Davis : Marine Anodes, The Old and New—Cathodic Protection for Offshore Structures, *Mater. Prot.*, 6, No.1, 30~39 (1967) Jan.