二段階熱処理した 16 mass%Sn ブロンズ法 (Nb, Ti)₃Sn 線材の超伝導特性

長谷隆司¹ 財津享司¹ 濱田 衛¹ 村上幸伸²

¹株式会社神戸製鋼所

²ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 11 (2007), pp. 940–945
Special Issue on Superconducting Materials—Frontiers of Research and Development
© 2007 The Japan Institute of Metals

Superconducting Characteristics of 16 mass%Sn–Bronze Processed (Nb, Ti)₃Sn Conductor Reacted by Two-Stage Heat Treatment

Takashi Hase¹, Kyoji Zaitsumi¹, Mamoru Hamada¹ and Yukinobu Murakami²

¹Kobe Steel, Ltd., Kobe 651-2271

²Japan Superconductor Technology Inc., Kitakyusyu 800-0007

Cu–16 mass%Sn–0.5 mass%Ti with a Sn content over a solution limit among Cu has been fabricated as a matrix material of bronze-processed (Nb, Ti)₃Sn conductor. This material is well deformed because of no precipitations of Cu–Sn compound in it. The (Nb, Ti)₃Sn conductors with the Cu–16 mass%Sn–0.5 mass%Ti matrix have been heat-treated by conventional one-stage and two-stage processes. The resulting conductor has shown high-field superconducting performance which corresponds to the one shifted to 1 T of magnitude higher than that of (Nb, Ti)₃Sn conductor with Cu–15 mass%Sn–0.3 mass%Ti matrix.

(Received May 25, 2007; Accepted July 3, 2007)

Keywords: superconductor, (Nb, Ti)₃Sn, bronze process, solution treatment, nuclear magnetic resonance, high-field performance

1. 緒 言

Cu–Sn–Ti のブロンズ合金をマトリックスとして、それに Nb または Nb 合金から成るフィラメントを埋設した状態から、拡散熱処理によって (Nb, Ti)₃Sn 超伝導体を生成する線材は、一般にブロンズ法 (Nb, Ti)₃Sn 線材と呼ばれ、核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 分析用マグネットを中心として、各種分析用、物性評価用マグネットなどに使用されている¹⁾。また最近では、国際熱核融合実験炉の超伝導コイル用素線としてもその特性が評価され、電力機器への応用も期待されている。このブロンズ法 (Nb, Ti)₃Sn 線材は、線材スプール間の超伝導特性のばらつきも小さく、線材工場における製造安定性の面からも優れており²⁾、この線材の特性を向上させることは、高品質の線材を安定して入手可能になるという点でマグネット製造の立場からも重要と考えられる。

ブロンズ法 (Nb, Ti)₃Sn 線材の代表的な応用例である NMR マグネットは、生体高分子やタンパク質の三次元の詳細な分子構造の同定に必要不可欠なものになっている。NMR スペクトルの分解能を意味する共鳴ピークの化学シフト量はマグネットが発生する静磁場の強度に比例し、感度である信号/雑音比は静磁場強度の 1.5 乗に比例して向上する。そのため、少しでも高い磁場を発生させる超伝導マグネ

ットを用いて分析することが必要となっており、世界的には、静磁場強度として 22.3 T までの NMR マグネットが開発されるに至っている。NMR マグネットが発生する静磁場強度は、水素の原子核の共鳴周波数に比例するため、NMR マグネットでは一般的に静磁場強度の代わりに、この共鳴周波数が用いられており、22.3 T は 950 MHz に相当する。

ブロンズ法 (Nb, Ti)₃Sn 線材を用いた高磁場 NMR マグネットの国内の開発例としては、920 MHz, 930 MHz マグネットが稼動中である。これらのマグネットには、ブロンズ α 相中の Sn 濃度を固溶限界の 15.8 mass% に近い 15 mass% まで増加させたブロンズを用いた (Nb, Ti)₃Sn 線材が使用されている。ブロンズ法 (Nb, Ti)₃Sn 線材では、ブロンズ中の Sn 濃度を高めることによって、15 T を超える高い外部磁場中での臨界電流密度を向上させることが可能であり、この 15 mass%Sn のブロンズを用いた (Nb, Ti)₃Sn 線材では、温度 4.2 K, 19 T の外部磁場中において非銅部の臨界電流密度 (以下 non-Cu J_c と記載する) が 130 A/mm² 以上となる特性が得られている^{3,4)}。しかし、さらに高い磁場を発生させる NMR マグネットを開発するためには、より高い磁場で上記と同等かもしくはそれ以上の特性を実現する必要がある。そのための方策として、材料面からは Sn 濃度を固溶限界以上の 16 mass% まで高めたブロンズを用いることが考えられる。この場合、線材の健全な冷間加工を阻害する原因となる Cu–Sn 化合物の析出を抑制する必要がある。著者らは、ブ

ロズ中の Ti 濃度を調整することにより, Cu-Sn 化合物の析出を防止することに成功した. また, (Nb, Ti)₃Sn を生成する拡散熱処理を通常の一段階ではなく二段階に温度を変えて行うことにより, 一段階熱処理に比べて超伝導特性を向上させることが可能であることを見出した. 本報では, マトリックスとして 16 mass%Sn ブロンズを用い冷間加工して得られる前駆体線材を二段階熱処理した (Nb, Ti)₃Sn 線材の超伝導特性について報告する.

2. 実験方法

Cu-16 mass%Sn-0.3 mass%Ti と Cu-16 mass%Sn-0.5 mass%Ti の二種類のブロンズ合金インゴットを铸造し, 溶体化処理を行った. その溶体化処理後のミクロ組織の観察をレーザ顕微鏡を用いて行った. そして, エネルギー分散 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) により, 各組織の組成分析を行った.

溶体化処理した Cu-16 mass%Sn-0.5 mass%Ti に穴あけ加工を行って, Nb 棒を埋設してピレットを組み立てた後に静水圧押出しを行い, 続いて断面が六角形の 19 芯の一次多芯材に冷間加工した. その一次多芯材を束ねて二次多芯用ピレットを組み立て, 静水圧押出しを行い, 断面サイズが異なる二種類の線材 A, B に冷間加工した. それらの線材の諸元を Table 1 に示す. 線材 A, B は加工の途中で断線などの不具合が生じることなく, 最終形状まで加工することができ

た. 線材 B の断面写真を Fig. 1 に示す. 比較のために, 同じ方法により, Cu-15 mass%Sn-0.3 mass%Ti のブロンズ合金を用いて, 別の線材 C も加工した. その諸元も合わせて Table 1 に示す. この線材 C は, 独立行政法人物質・材料研究機構で稼動中の 920 MHz-NMR マグネットに使用されている線材と同一のものである⁴⁾.

これらの線材から長さ 1 m ほどをサンプリングし, ステンレス製のボビンに巻き付け, 1.3×10^{-3} Pa の真空中で所定の条件で熱処理を施し, (Nb, Ti)₃Sn 超伝導線材とした. その後, FRP 製のボビンに線材サンプルに歪みがかからないように巻き替え, 17–22 T の外部磁場中において, 四端子法により, 4.2 K における臨界電流と n 値を評価した. 外部磁場の方向は, フィラメント長手方向に垂直で, 通電中の電磁力が線材がボビンに押しつけられる方向に働くようにした. 臨界電流を非銅部の断面積で除することにより, 非銅部の臨界電流密度 (non-Cu J_c) を求めた. ここで, 臨界電流は $10 \mu\text{V/m}$ の電界基準を用いて求めた. また n 値は, 発生電界が $10 \mu\text{V/m}$ と $100 \mu\text{V/m}$ における臨界電流を I_{c1} および I_{c2} とする時, $1/\log(I_{c2}/I_{c1})$ で定義される値とした.

3. 結果

3.1 ブロンズ合金のミクロ組織

Cu-16 mass%Sn-0.3 mass%Ti と Cu-16 mass%Sn-0.5 mass%Ti の二種類の組成のブロンズ合金を溶体化処理した後のミクロ組織をレーザ顕微鏡で観察した結果を Fig. 2 の (a) と (b) にそれぞれ示す. 両図共に, マトリックスである α 相の中に, 粒径が $5 \mu\text{m}$ 程度以下の微細な析出物を含んでいる. EDX 分析の結果, これらは Cu-Sn-Ti 化合物であることがわかった. Fig. 2(a) には, $50 \mu\text{m}$ 程度の比較的大きな複数個の析出物も見られ, EDX 分析の結果, これらは Cu-32 mass%Sn (δ 相) であり, Ti は含まないことが判明した. Fig. 2(b) には, この δ 相は見られず, α 相中に Cu-Sn-Ti 化合物のみが存在する. Fig. 2(a) で, β 相よりも Sn 濃度に富む δ 相が見られる原因としては, 溶体化後の冷却の過程で, β 相や γ 相が α 相と δ 相に分離した可能性や, Ti が β 相や γ 相を不安定化させる可能性も考えられるが詳細は不明である.

3.2 超伝導特性

線材 A に $710^\circ\text{C} \times 100 \text{ h}$ の一段階熱処理, 線材 B, C に $720^\circ\text{C} \times 100 \text{ h}$ の一段階熱処理を施した. 加えて, 線材 B には, $650^\circ\text{C} \times 100 \text{ h} + 720^\circ\text{C} \times 50 \text{ h}$ の二段階熱処理を施した. これらのサンプルの熱処理後に得られる 4.2 K における非銅部の臨界電流密度の外部磁場強度 B に対する依存性を Fig. 3 に示した. 一段階熱処理した線材 A, B および二段階熱処理した線材 B で, Cu-15 mass%Sn-0.3 mass%Ti をマトリックスとする線材 C よりも, 各磁場において 30–40% ほど高い非銅部の臨界電流密度が得られている. 全ての磁場領域で, 二段階熱処理した線材 B で最も高い臨界電流密度が得られた. また, 同一臨界電流密度が得られる外部磁場強度の差を見てみると, この二段階熱処理した線材 B で, 線材 C

Table 1 Specifications for Conductors A, B and C.

Conductor	A	B	C
Matrix	Cu-16 mass%Sn-0.5 mass%Ti	Cu-16 mass%Sn-0.5 mass%Ti	Cu-15 mass%Sn-0.3 mass%Ti
Cross section (mm ²)	1.11×1.65	1.49×2.38	1.65×2.70
Number of filaments	27,949	27,949	26,011
Filament diameter (μm)	4.3	5.9	7.5
Cu to non-Cu ratio	0.3	0.3	0.3

Fig. 1 Cross-sectional view of Conductor B.

Fig. 2 Microstructures of solution-treated ingots with chemical compositions of (a) Cu-16 mass%Sn-0.3 mass%Ti and (b) Cu-16 mass%Sn-0.5 mass%Ti, respectively.

Fig. 3 Magnetic field dependence of non-Cu J_c at 4.2 K for Conductors A, B and C.

Fig. 4 Magnetic field dependence of n -index at 4.2 K for Conductors A, B and C.

に比べて 1 T 以上高磁場側にシフトした値が得られていることがわかる。代表的な値として、20 T において 141 A/mm² の非銅部臨界電流密度が得られた。

Fig. 4 には、Fig. 3 の線材サンプルの n 値の外部磁場依存性を示す。Fig. 4 の結果より、フィラメント径が 4.3 μm と細い線材 A では、 n 値が 25 未満であり、線材 C に比べて低くなっていることがわかる。しかし、フィラメント径が 5.9 μm と太い線材 B では、一段階熱処理でも二段階熱処理でも、20 T 以下の磁場領域で、線材 C に比べて高い n 値が得られている。 n 値についても、二段階熱処理した線材 B で最も高い値が得られた。この線材サンプルでは、20 T 以下の磁場領域で、線材 C に比べて約 1 T 高磁場側にシフトした高い値が得られている。代表的な値として、20 T において 29 の n 値が得られた。

先に述べた 920 MHz (21.6 T), 930 MHz (21.9 T) マグネットでは、液体ヘリウムを加圧超流動状態とし 1.8 K 以下の温度で運転されている。温度が 4.2 K から 1.8 K に低下することにより、臨界電流密度や n 値の特性値は、約 2.5 T 高磁場側にシフトする。したがって、温度 1.8 K、外部磁場 21.6 T

や 21.9 T における特性値を、温度 4.2 K、外部磁場 19 T の特性値で代用することが可能である。これらの NMR マグネットは、最内層コイルに用いる (Nb, Ti)₃Sn 線材の超伝導特性を基にしてコイル全体の設計が行われた。すなわち、温度 4.2 K、外部磁場 19 T における特性値がコイル設計の基本となっている。二段階熱処理した線材 B で、線材 C に比べて約 1 T 高磁場側にシフトした高い特性値が得られているということは、コイル設計の基本を 1 T 高磁場側にシフトできることを意味する。

3.3 線材のマイクロ組織観察

線材 B で、熱処理条件により、臨界電流密度に差が生じた原因を調べるために熱処理後のサンプルを長手方向に垂直な面で割って、(Nb, Ti)₃Sn の結晶粒界が観察できる状態とし、その破断面を走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) で観察した。参考のため、線材 B を 650°C × 150 h の条件で熱処理したサンプルの破断面の観察も行った。これらのサンプルのフィラメントを観察した代表

Fig. 5 Scanning electron micrographs of Conductor B heat-treated under different conditions of (a) 650°C×150 h, (b) 720°C×100 h and (c) 650°C×100 h+720°C×50 h.

的な SEM 写真を Fig. 5 に示す．それぞれのフィラメントの中央部分には未反応の Nb 芯が残っている．650°C×150 h で熱処理した Fig. 5(a)では，未反応 Nb 芯との境界付近に，幅が 0.1 μm 程度以下の柱状の (Nb, Ti)₃Sn 結晶粒が存在しており，隣り合う粒子同士の結合は生じていない．これに対し，720°C×100 h の熱処理を行ったサンプルの Fig. 5(b)では，未反応 Nb 芯は Fig. 5(a)に比べて小さくなっており，隣り合う柱状粒子同士の結合が見られ，粒成長していることがわかる．その結果，柱状の形態が明確でなくなり，結晶粒の短軸の長さも短いもので 1-2 μm となっている．650°C×100 h+720°C×50 h の二段階熱処理を行ったサンプルの Fig. 5(c)でも，未反応 Nb 芯が存在している．しかし，未反応 Nb 芯との境界付近の (Nb, Ti)₃Sn 結晶粒では，Fig. 5(b)に比べて柱状状態が保存されており，粒成長が抑制されていることがわかる．

これらのサンプルの (Nb, Ti)₃Sn 平均結晶粒径を計算した結果を Table 2 に示す．平均結晶粒径は，これらの写真から無作為に (Nb, Ti)₃Sn 結晶粒を 30 個選び，その長軸の粒径を加算平均して求めた．Table 2 の結果から，未反応 Nb 芯との境界付近以外の結晶粒も含めて，650°C×100 h+720°C×50 h の二段階熱処理を行うことにより，720°C×100 h の一段階熱処理よりも，(Nb, Ti)₃Sn 平均結晶粒径を小さく抑えられることが明らかになった．

線材 B を 650°C×150 h, 720°C×100 h, 650°C×100 h +

Table 2 Averaged grain size of (Nb, Ti)₃Sn of Conductor B heat-treated under different conditions.

Heat treatment condition	Averaged grain size of (Nb, Ti) ₃ Sn (μm)
650°C×150 h	0.30
720°C×100 h	0.42
650°C×100 h+720°C×50 h	0.35

720°C×50 h の各条件で熱処理した後に，これらのサンプルのミクロ組織をレーザ顕微鏡で観察したところ，熱処理前に存在していた Cu-Sn-Ti 化合物は消失していることが確認された．Cu-Sn-Ti 化合物中に存在していた Sn や Ti は (Nb, Ti)₃Sn の生成に寄与したものと推測される．

4. 考 察

高磁場中の臨界電流密度を向上させるためには，Ti をブロンズマトリックスに添加することが有効であることが知られている⁵⁾．Cu 中への Sn の固溶限界は 15.8 mass%であるが⁶⁾，Ti を添加することにより，Cu-Sn-Ti 化合物として Sn が存在するため，ブロンズ合金全体の Sn 濃度を 15.8 mass%以上にすることができると考えられる．

Ti 濃度が 0.3 mass% の Fig. 2(a)では，固溶限界以上の Sn を Cu-Sn-Ti 化合物としてだけでは存在させることがで

きず、 δ 相 Cu-Sn 化合物が析出している。それに対し、Ti 濃度が 0.5 mass% の Fig. 2(b) では、余剰の Sn を Cu-Sn-Ti 化合物だけで蓄積している。Cu-Sn-Ti 化合物はサイズが 5 μm 程度であり、 δ 相 Cu-Sn 化合物に比べて直径が一桁ほど小さい。したがって、線材全体の加工性を考えた場合、 δ 相 Cu-Sn 化合物が存在しない Fig. 2(b) のミクロ組織の方が望ましいと考えられる。熱処理後には、Cu-Sn-Ti 化合物は消失し、Ti が超伝導相に取り込まれるので、高磁場中の臨界電流密度を向上させることが可能となる。

超伝導特性では、Cu-16 mass% Sn-0.5 mass% Ti をマトリックスとする線材 A, B の非銅部の臨界電流密度は、Cu-15 mass% Sn-0.3 mass% Ti をマトリックスとする線材 C に比べて例外なく向上した。しかし n 値に関しては、フィラメント径が細い線材 A では、線材 C に比べて低下した。 n 値は、生成した (Nb, Ti)₃Sn 層の厚さやミクロ組織の線材長手方向の均一性を反映していると考えられる。線材 A では、ブロンズマトリックス中の Cu-Sn-Ti 化合物の大きさが、Nb フィラメントと同程度になるため、Nb フィラメントが大きく形状を阻害されて加工されることが推測される。これにより、臨界電流密度の長手方向の均一性が低下するため、 n 値が低下することが考えられる。一方、線材 B では線材 A よりもフィラメント径が大きく、Cu-Sn-Ti 化合物の影響が少ない状態で加工されたため、本来の n 値が得られたものと推測される。

続いて、線材 B の前駆体に 720°C×100 h の一段階熱処理を行った場合と 650°C×100 h+720°C×50 h の二段階熱処理を行った場合の超伝導特性の差について考察する。17 T 以上の高磁場領域では、式(1)が成り立つ^{7,8)}。ここで、 B_{c2} , κ , A はそれぞれ、上部臨界磁場、Ginsburg-Landau 定数、正の定数である。

$$\text{nonCu} - J_c^{1/2} B^{1/4} = A \kappa^{-1} (B_{c2} - B) \quad (1)$$

Fig. 3 のデータから、線材 B の両サンプルについて、式(1)によって B_{c2} を見積もったところ、前者で 26.5 T、後者で 26.7 T の値が得られ、ほとんど差が無いことがわかった。これらのことから、両者の臨界電流密度の差は上部臨界磁場の差によるものではないと考えられる。またこの結果から、720°C での保持時間を 50 h と短くしても、上部臨界磁場を 26 T 以上の高い値にすることができるとも判明した。

一方、(Nb, Ti)₃Sn 結晶の平均粒径に関しては、Table 2 や Fig. 5 の結果より、720°C×100 h の一段階熱処理に比べて、二段階熱処理により、(Nb, Ti)₃Sn 結晶の粒成長を抑制できている。高磁場領域の磁束のピンニングセンターは結晶粒界であり、臨界電流密度は (Nb, Ti)₃Sn の結晶粒を小さく抑えることにより向上すると報告されている⁹⁾。これらのことから、二段階熱処理により 720°C×100 h の一段階熱処理に比べて高い臨界電流密度が得られた主原因は、粒成長抑制効果と考えられる。

二段階熱処理の最初の 650°C×100 h が終了した時点では、650°C×150 h で熱処理した破断面が Fig. 5(a)であることを考えると、平均粒径が 0.30 μm 程度以下の小さい (Nb, Ti)₃Sn 結晶が生成して、未反応 Nb 芯が多く残った状態と推測される。それに追加して 720°C×50 h の熱処理を施すことに

より、720°C×100 h に比べると結晶粒の成長を抑制しながら、さらに新たに (Nb, Ti)₃Sn 結晶を生成して、未反応 Nb 芯が少ない状態とすることができると考えられる。

以上より、650°C×100 h+720°C×50 h の二段階熱処理を行うことにより、650°C×150 h の熱処理を行った Fig. 5(a) に比べて、未反応 Nb 芯の面積比率を小さく抑制して、(Nb, Ti)₃Sn の生成面積比率を高め、且つ 720°C×100 h の熱処理を行った Fig. 5(b) に比べて、結晶粒の成長を抑制することが可能となり、その結果最も高い超伝導特性が得られたものと考えられる。

5. 結 言

固溶限界を超えた 16 mass% の Sn 濃度を有するブロンズ合金のミクロ組織を調査し、それをマトリックスとする (Nb, Ti)₃Sn 線材の前駆体を加工して熱処理を行ったサンプルの超伝導特性を評価して、以下の事項を明らかにした。

(1) Cu-16 mass% Sn-0.3 mass% Ti と Cu-16 mass% Sn-0.5 mass% Ti のインゴットを溶体化処理したところ、前者の合金中には、直径が 5 μm 程度以下の Cu-Sn-Ti 化合物の他に、直径が約 50 μm の δ 相 Cu-Sn 化合物が析出した。しかし、後者の合金では δ 相 Cu-Sn 化合物の析出を抑制することが可能であった。後者の Cu-16 mass% Sn-0.5 mass% Ti ブロンズ合金を用いて、断線なく最終形状まで健全に線材を加工することができた。

(2) Cu-16 mass% Sn-0.5 mass% Ti をマトリックスとするフィラメント径が 5.9 μm の前駆体に、720°C×100 h の一段階熱処理、または 650°C×100 h+720°C×50 h の二段階熱処理を施したところ、両条件のサンプル共に、Cu-15 mass% Sn-0.3 mass% Ti マトリックスの線材に比べて、4.2 K における臨界電流密度も n 値も向上した。

(3) 特に二段階熱処理を行ったサンプルでは、Cu-15 mass% Sn-0.3 mass% Ti マトリックスの線材に比べて、臨界電流密度も n 値も 1 T 高磁場側にシフトする高い特性が得られた。二段階熱処理により、上部臨界磁場は 26 T を超え、且つ保持温度が 720°C の一段階熱処理に比べて (Nb, Ti)₃Sn 平均粒径を小さく抑制できることが判明した。

二段階熱処理を行ったサンプルの 20 T での非銅部の臨界電流密度や n 値は、920 MHz-NMR マグネットの (Nb, Ti)₃Sn 最内層コイルに用いられている Cu-15 mass% Sn-0.3 mass% Ti マトリックス線材の 19 T での特性値と同等かそれ以上となっている。1 T (共鳴周波数では 42.6 MHz) 分のマグネット発生磁場の向上が期待できるとすると、Cu-16 mass% Sn-0.5 mass% Ti マトリックスの前駆体線材を二段階熱処理することにより、962 (= 920 + 42) MHz 以上の NMR マグネットの実現も可能と考えられる。

終わりに、17 T 以上の高磁場中における臨界電流や n 値の測定は、独立行政法人物質・材料研究機構の強磁場共用ステーションのハイブリッドマグネットを用いて実施されたことを付記し、木吉 司グループリーダーをはじめとする関係者各位に謝意を表します。

文 献

- 1) T. Hase: J. Japan Welding Soc. **73**(2004) 21-24.
- 2) T. Hase, Y. Murakami, T. Miyazaki and H. Kato: R&D Kobe Steel Engineering Reports **54**(2004) 34-38.
- 3) T. Miyazaki, Y. Murakami, T. Hase, T. Miyatake, M. Shimada, Y. Kawate, T. Kiyoshi, K. Itoh and H. Wada: J. Cryogenic Soc. Japan **33**(1998) 724-732.
- 4) T. Hase, Y. Murakami, S. Hayashi, Y. Kawata, Y. Kawate, T. Kiyoshi, H. Wada and T. Miyazaki: IEEE Trans. Appl. Supercond. **10**(2000) 965-970.
- 5) H. Sekine, Y. Iijima, K. Itoh and K. Tachikawa: J. Japan Inst. Metals **49**(1985) 913-920.
- 6) M. Hansen and Kurt Anderko: *Constitution of Binary Alloys Second Edition*, (McGraw-Hill Book Company, New York, 1958) pp. 633-638.
- 7) M. Suenaga and D. O. Welch: *Filamentary A15 Superconductors*, (Plenum Press, New York, 1980) pp. 131-132.
- 8) E. J. Kramer: J. Appl. Phys. **44**(1973) 1360-1370.
- 9) R. M. Scanlan, W. A. Fietz and E. F. Koch: J. Appl. Phys. **46**(1975) 2244-2249.