



Title	けい素鋼板の単結晶作成に関する実験的研究（第2報）：不純物効果を主体として
Author(s)	中江, 仁; Nakae, Hitoshi; 田頭, 孝介 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 47, 33-42
Issue Date	1968-03-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40855
Type	departmental bulletin paper
File Information	47_33-42.pdf



けい素鋼板の単結晶作成に関する実験的研究 (第2報)

— 不純物効果を主体として —

中 江 仁*

田 頭 孝 介*

伊 達 山 俊 行**

(昭和42年12月6日受理)

An Experimental Investigation to Produce Single Crystal of Fe-Si Alloy by Strain-Anneal Method (II)

— On the Impurity Effects —

Hitoshi NAKAE

Kōsuke TAGASHIRA

Toshiyuki DATEYAMA

(Received December 6, 1967)

Abstract

In growing single crystals of 3.25% Si-Fe sheets by strain-anneal method, it was found that the impurities had an essential effect on the growth. The oxide film which was produced on the surface of the material by wet hydrogen atmosphere at the primary recrystallization showed an effect comparable to inhibitor as sulphur in the growth of (110) [001] orientation, whereas the carbon decoration developed (100) [001] crystals. In this case, it was assumed that the carbon absorbed in the grain boundary, lowered the boundary energy to a negligible degree, which resulted in the grain growth based on surface energy difference.

Other effects such as the edge effect on nucleation and the temperature gradient on growth were also discussed on the basis of impurity diffusion.

1. 緒 言

著者らは先に Strain-Anneal 法に温度勾配炉を応用してけい素鉄の単結晶を作成する方法について報告した¹⁾。それによるとその材料がやや不純物を多く含有するもので、最高 1100°C の勾配炉 (300°C/cm) の中に 10 mm/min の割合で降下したものが、単結晶に成長した。そしてこの方法で得られたものは、2, 3 の例外を除いて、ほとんど (110), [001] 方位、即ち Goss 型と呼ばれるものであって、その実験結果はこれまで多くの研究者による報告とよく一致する²⁾。

* 精密工学科物理工学講座

** 日本ビクター K.K. 技術部

著者らはさらに単結晶成長の基礎となる再結晶現象を考察しながらより確実に任意の方位の単結晶を得る方法について研究を進めているので、それについて報告する。

2. 単結晶の作成

金属物性で必要とされる単結晶の方位について考えると任意の方位すべてにわたるものではなく、2, 3の主結晶面又は主結晶方向にかぎられるのが普通である。物理的性質の結晶方向による変化を求めるには [100], [110] 及び [111] が試料方向に向いたものでなければならない。またその他の例えば磁区観察や磁気トルクの測定のような場合には、(100), (110) 又は (111) が試料面にあるようなものが必要となる。著者らはこれらの条件を満たすような単結晶を考えながら結晶成長の実験を行なった。

2-1 (110) [001] 型結晶の成長

先の報告で結晶のよく発達した材料は、Table 1 に示す No. 1 の試料であった。これは硫黄が不純物としてやや多く含まれており、それが結晶成長で Inhibitor 効果^{3)~5)}をもつものとして知られることも述べた。それ故やや純度の高い No. 2 試料では、No. 1 と同一の方法では単結晶を得るのが難しかったので、その行程を次のようにして行なった。No. 1 試料で行なった行程の一次再結晶が乾燥水素中であるのに対して、ここでは湿り水素中で行なった点と、結晶成長温度における降下速度がやや異なり、その際水素中に微量の炭素を含む雰囲気である点が異なっている。

- (1) 一次再結晶 温度 900°C, 1時間 温度均熱炉; 湿り水素中
- (2) 歪加工 約 3% 伸長
- (3) 結晶成長 温度 1100°C, 6~8 mm/h 温度勾配炉; 乾燥水素中 (微量炭素を含む)

一次再結晶焼鈍を湿り水素中に行なう方法は従来タンマン炉等で溶解した材料を単結晶成長に用いるとき、脱炭の必要上行っていた方法であるが⁹⁾、ここではその方法が真空溶解した炭素含有量の少ない、脱炭の必要のないと思われる材料にこの方法を行なった場合も、単結晶成長の上に何らかの効果をもたらすのではないかと期待したのである。結晶成長に微量炭素の雰囲気を用いたのは、試料がこの一次再結晶工程中に酸素を多く吸収すると思われるので、その還元の目的である。そのためには黒インクを試料に塗付しそれが焼鈍の際、高温部で徐々に水素と化合し、恐らく炭化水素となって強い還元作用を行なうことを目的としたのである。このように比較的純度の高い No. 2 試料で良い単結晶を成長させることができた (Fig. 1 (a)) が

Table 1. Chemical composition of the specimens

Specimen	Si	C	P	S	Mn	Fe
No. 1	3.17	0.002	0.06	0.12	0.06	Bal
No. 2	3.26	0.005	0.02	0.002	<0.01	Bal

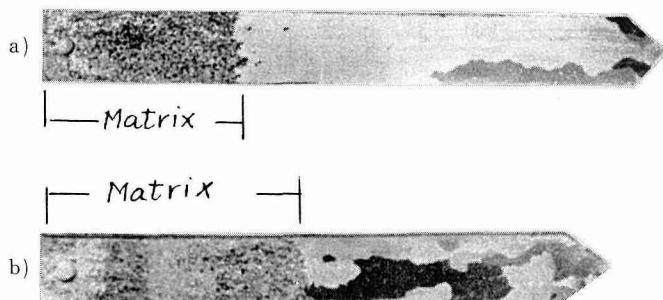


Fig. 1. a) Specimen processed as mentioned.
b) Specimen removed its oxide film by chemical etching. ($\times 0.9$)

このような方法で発達する単結晶もやはり (110) [001] 型に属するものであった。

ここで電解鉄を溶解し脱炭を必要としない試料について行なった湿り水素によるプロセスが単結晶の作成に効果的であるのは非常に興味深い。この場合、湿り水素で酸化された試料の表面層が結晶成長に大きく影響していると考えられる。何となれば、湿り水素中で一次再結晶後、その表面層を化学研磨で除去すると単結晶は発達しなくなるからである (Fig. 1 (b))。

さて単結晶成長に及ぼす不純物効果と加工残留歪との関係について考察しよう。結晶成長には何らかの拡散現象を応用していると考えられるが、材料が高純度なら現象は初期に応力の解放された結晶粒が核結晶となり、それが隣接する未回復の残留歪量の高い領域を吸収して発達するはずであるから、純粋な自己拡散現象に属すると思われる。その際結晶成長における粒界移動の主な駆動力は結晶粒界エネルギーと加工による内部歪エネルギーより成るであろう。しかしこのような場合、歪エネルギーの回復は再結晶温度以下で起るため、広い温度範囲で拡散が行なわれ核発生が起り易くなり結晶は粗大化する程度であると思われる。これが比較的純粋な材料で単結晶が発達し難い理由であろう。

今 Strain-Anneal による結晶成長現象について考察する前に、冷間圧延されたけい素鋼板で一次再結晶の後に引き続いて行なわれる結晶成長現象を不純物効果と関連させて考察しよう。結晶成長速度を V とすると

$$V = M \cdot P \quad (1)$$

ここで M は結晶粒界の易動度、 P は駆動力で結晶粒界エネルギーと不純物項⁹⁾より成り、

$$V = M \cdot \gamma_b \left[\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) - Zg \right] \quad (2)$$

が成立する。さらに Hillert¹⁰⁾により

$$V = M \cdot \gamma_b \left[a \left(\frac{1}{R_m} - \frac{1}{R} \right) - Zg \right] \quad (3)$$

となる。ここで γ_b は結晶粒界エネルギー、 ρ_1 、 ρ_2 は結晶粒の曲率半径、 Z は不純物相による drag force、 R は成長する結晶粒の半径、 R_m は結晶粒の平均半径及び a 、 g (≈ 1) は形状係数である。

この式は不純物が二次分散相として存在するときに成立するものであるが、不純物が粒界析出物であっても結局成長を妨害する効果である。これが云わゆる不純物効果であっておそらく V の値によって結晶成長は正常結晶成長と二次再結晶いずれかに分かると考えられる。そのような結晶成長と不純物の関係は Fig. 2 の Scheme¹¹⁾ で表わされる。図で不純物量は結晶成長の際、結晶粒界の駆動力に対し負に作用し、それが正常結晶成長か、Goss 型二次再結晶かを決定する要因となるものと考えられる。この結晶成長の性格は経験的に得られたものである。Scheme によると比較的純度の高い方に正常結晶成長点があり、それより不純物が増加したところに Goss 型二次再結晶点がある。これが純度の高い材料で Goss-texture が発達しない理由の一つと考えられる。

このような不純物含有量によってその材料の横軸上の位置が決まり結晶成長の性格が決まるものとしよう。次に加工によって与えられた歪エネルギーは駆動力の増加となり、歪エネルギーが小さな範囲では不純物の減少が駆動エネルギーに及ぼすと同一効果をもつであろう。それは駆動エネルギーの増加に相当し、Scheme で結晶成長点は横軸上を右側へ、即ち純度の高い位置へ移動すると考えられる。

これを (3) 式について考え、歪エネルギーの項を S とすると、

$$V = M \cdot \gamma_b \left[a \left(\frac{1}{R_m} - \frac{1}{R} \right) - (Zg - S) \right] \quad (4)$$

となる。

もし試料が比較的純度で、一次再結晶後にほとんど結晶成長を行なわないようなものと思えば、それは Scheme 上の左側にハッチングを施した位置にあると考えられる。次に加工による歪エネルギーによって、低い加工率では Goss 型二次再結晶に準ずる結晶成長、高い所では正常結晶成長に準ずる現象が起るのである。先の実験で行なった湿り水素による試料の酸化は Scheme 上の再結晶点を左側へ移行させるものと考えられる。

単結晶成長に利用されるのは、不純物効果と歪エネルギー現象に基づくものであって、結晶

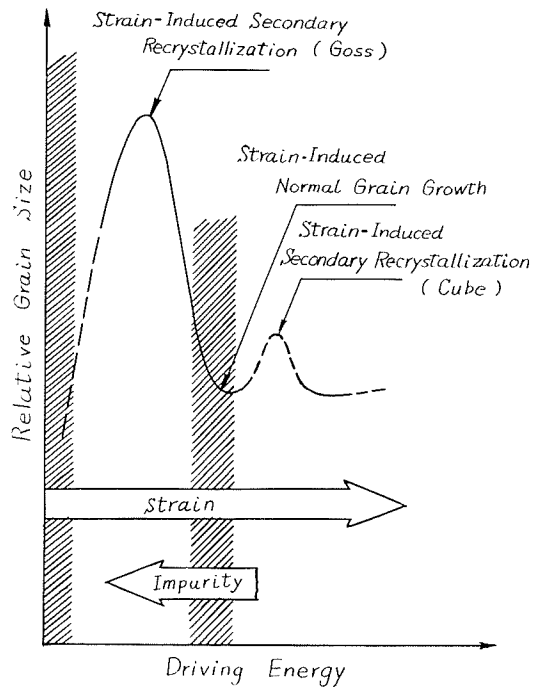


Fig. 2. Recrystallization scheme in each significant points in Strain-Anneal.

成長の最適の点は、恐らくこの準二次再結晶点であろうと思われる。従ってその場合当然 (110) [001] 型の云々 Goss 型単結晶しか得られない筈である。又純度の高い材料の結晶成長現象位置は二次再結晶位置 (Goss 型) の右側にあるので、それに更に Strain-Anneal を行なっても正常結晶成長が起り易く、核結晶の発生が多くなり単結晶を発達させることは困難である。更に興味深いのは、Fig. 2 で準正常結晶点に相当する加工率よりやや高いところに (100) [001] 方位、いわゆる Cube 結晶の成長がみられることである¹²⁾。一方齋藤はけい素鋼板で不純物は結晶成長の駆動エネルギーを抑制するような働きをもつが、Al だけはむしろ促進する効果をもつことを報告している^{13),14)}。その実験結果を Fig. 2 の Scheme 上で考えると、一般に不純物の増加が結晶成長の左移行を意味するのに対し、Al は逆に右移行を意味している。これは Fe-Al 合金及び Fe-Al-Si 合金^{15),16)} に Cube 結晶が発達する現象と符号して興味深い。

比較的純度の高い No. 2 試料で行なった湿り水素中での一次再結晶焼鈍は、試料表面に軽い酸化を生じ、これが不純物効果と同様の結果を生じたものと考えられる。結晶成長のための焼鈍に炭素の混合した雰囲気を用いたのは、炭素は強い還元剤としての働きがあるので、やや酸化した試料の還元をより効果的に行なうため、水素ガスとの加算的效果をねらったもので、そのため黒インクを薄めて試料に塗付するのもその一方法である。

次に Strain-Anneal で得られる単結晶の方位について検討しよう。それらの方位は No. 1 試料¹⁾ 及び No. 2 試料共に (110) [001] 方位の近傍に分散しており、それが多くの研究者の結果とも一致していることは既に述べた。それに対してそこで見られる方位のバラツキは従来、(110) [001] 方位を中心とする単なる統計的なものと考えられてきたようである。しかし著者はこれに対してむしろ否定的であって、正確な (110) [001] 方位単結晶を得ることは困難ではないかと考えている。それに対する明確な理由を持たないが、その根拠として、(1) 鉄の棒状単結晶作成で、棒軸に対して $\langle 100 \rangle$ がやや分散したものは得られるが、正確なものはほとんど得られない¹⁷⁾。(2) Aust et al.¹⁸⁾ 及び Dunn¹⁹⁾ は Strain-Anneal による結晶成長を Strain-induced grain boundary migration と名付け、比較的残留歪の少ない結晶粒が成長核となり周りの歪の多い結晶粒を吸収して結晶成長したものであり、又そのような成長核は (110) [001] よりやや方位の異なったものであるとしている。(3) 一般に Goss-texture の集積点は正確に (110) [001] 点ではなく、それを中心とする対称の位置にある、等によっている。

2-2 (100) [001] 型結晶の成長

(100) [001] 型結晶即ち Cube 結晶と名付けられるものを得る方法については多くの研究がある。それらは、(1) 凝固の際の結晶成長を利用^{20),21)} するか、(2) 結晶粒界エネルギー解放後の表面エネルギー差によるか²²⁾、(3) AlN の異方的析出による²³⁾ ものであるか、(4) これに先に述べた著者の一人による Strain-Anneal の加工歪率の最適点¹¹⁾ を選ぶ方法等である。

(4) で歪率が準正常結晶成長点のごく近くで Cube 結晶成長が行なわれる理由としては、(a) 一次再結晶組織の中かなりの (100) [001] 方位結晶が存在すること、(b) 次に準正常結晶成長

によって結晶粒界エネルギーの解放が行なわれること、(c) その後表面エネルギー差に基づく結晶成長が起ることがあげられる。(b) では正常結晶成長による単なる結晶粒界エネルギーの解放が行なわれるので、(100) [001] 方位結晶が他に吸収されないで保存される。これが(c)において優先的に成長するためと考えられる。

しかし、ここでもう一つの Cube 型結晶成長の方法について述べる。それは試料 No. 2 の Strain-Anneal の中間行程に浸炭を行なうものである。その手順は転位観察のためのデコレーション法と全く同一で、試料を加工後微圧のベンゼン気中で 600°C の焼鈍を行なうもので、その行程は次のようになる。

- (1) 一次再結晶 温度 900°C, 1 時間 温度均熱炉; 乾燥水素中
- (2) 歪加工 約 3% 伸長
- (3) 浸炭 温度 600°C 0.5 時間微圧なベンゼン気中
- (4) 結晶成長 温度 1100°C, 8 mm/h 温度勾配炉; 乾燥水素中

この行程によって得られた粗大結晶は Fig. 3 (a) に示すようなものであるが、方位はすべて Cube 型のものであって、おのおのの方位は Fig. 4 に示す。またその成長した結晶の各板面と端面は Fig. 3 (b) に示すように {100} 面が三つの面に同時に現われている。これは表面エネルギー差による二次再結晶が行なわれたことの有力な証拠であろう。

今 Fig. 5 のようなモデルで結晶成長のための条件を考えると、

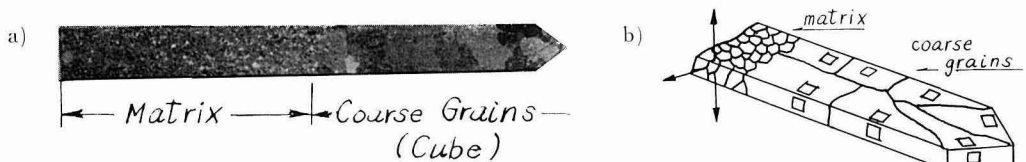


Fig. 3. a) Specimen grown to (100) [001] coarse grains. ($\times 0.6$)
b) Its three-dimensional scheme. (100) planes were shown by square.

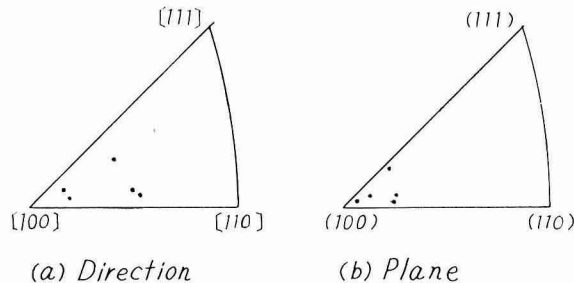


Fig. 4. Inverse pole figure for grown grains in No. 2 specimen which was decorated by carbon.

$$\frac{\Delta E}{\Delta r} = (2\pi\beta t - n\gamma t) - 2\alpha \cdot 2\pi r \quad (5)$$

が極大になるように現象が進むはずである。ここで ΔE は成長する結晶粒の半径が Δr だけ変化したときに起る全エネルギーの変化である。右辺第一項は結晶粒界エネルギーに関する項で、 β は成長する結晶の粒界エネルギー、 t は板厚、 n は成長する結晶粒の辺の数、 γ は吸収される結晶粒の平均の粒界エネルギーである。第二項は表面エネルギーに関する項で、 α は吸収される結晶粒の平均表面エネルギーと成長する結晶粒との表面エネルギー差である。表面に異原子が侵入してそれが結晶成長の際、還元又は脱炭により除かれるという点では、先の湿り水素の工程も浸炭もよく似ている。しかし結晶粒界について考えると、浸炭の場合は粒界には還元性の異原子が多く集積する。即ち C が集積することは結晶粒界エネルギーを下げるが、湿り水素工程では O_2 は脱炭を起しむしろ結晶粒界エネルギーを上げるものと考えられる。従って浸炭行程を行なうと結晶粒界エネルギーは下り (5) 式の第一項が無視できる程小さくなり第二項が優越する。そのため結晶粒は板厚より小さいにもかかわらず表面エネルギーの最も低い Cube 結晶が発達すると考えられる。

Möbius と Pawlek は Cube 結晶の良い発達には、材料の ageing が必要な条件である²⁴⁾と報告しているが、それは ageing によって材料に含まれる炭素原子が転位や欠陥及び結晶粒界に析出し、その結果、結晶粒界エネルギーが下がるものとする、著者らの観察した現象と本質的に一致するように思われる。

2-3 (111) 結晶の成長

冷間圧延されたけい素鋼の一次再結晶組織の中に (111) 結晶がしばしば発見されるし、又 Strain-Anneal した結晶中にも見出される。しかしそれを効果的に成長させる方法はまだ確立されていない。

3. 単結晶成長に関する諸現象

単結晶成長の実験を行なったときに、現われた諸現象について特に興味深いものについて述べる。

3-1 結晶成長と結晶粒界傾角

先に単結晶成長に利用される現象が、Goss 型の準二次再結晶であることを推論した。従って、単結晶の成長尖端の様相を観察することによって類推的に二次再結晶現象に関する何らかの情報を得ることができよう。Fig. 6 にその成長尖端を示してあるが、成長しつつある単結晶 (: A) の尖端に対して下方につき出している結晶粒 a, b, ... 等は結晶成長をそこでややおく

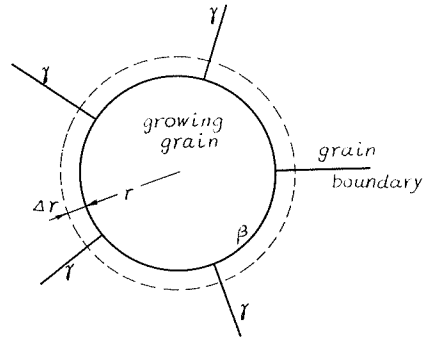


Fig. 5. Diagrammatic representation of a growing grain in a polycrystalline matrix.

らせているものと考えられる。このような結晶粒の方位は成長しつつある単結晶の方位に対して、常に面又は方向いずれかが大きな傾きをもっている。Fig. 7は単結晶の方位を(100) [001]に回転させた時の結晶粒 a, b, …の軸方位と面方位を inverse pole figure で示したものである。

これまでの知見に従えば、結晶成長の際結晶粒界の易動度は粒界間の傾角に依存し、大傾角粒界が小傾角粒界に比べて常に移動しやすいと考えられている。それらは、粒界が直線的な形状でしかもほとんど異原子を含まないような場合には明らかに成り立つ。しかし比較的の不純物が多くその粒界析出があると、従来の考察とは逆の結果が期待されることも考えられる。即ち大傾角粒界には、小傾角粒界より多くの不純物原子が侵入する余地があり、そのため大傾角粒界の易動度は、小傾角粒界のそれより低くなることも予想される。これは単結晶の成長ばかりでなく、二次再結晶現象の本質的問題と関連すると思われる。

3-2 結晶成長と温度勾配

次に結晶粒界の移動の方向と温度勾配について考察しよう。結晶粒界はそこへ存在する不純物原子の粒内への固溶によって動き易くなる。今粒界の不純物原子濃度が丁度その温度で飽和状態にあるとすれば、不純物原子の拡散方向はより固溶限の高い方向、即ち温度の高い方であろう。何となれば、

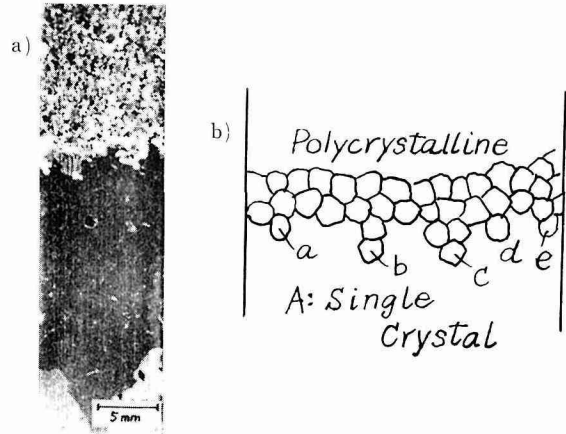


Fig. 6. Convex polycrystalline boundaries to growing single crystal.

A; Single crystal

b, c, …; Grains which impeded the growth of single crystal.

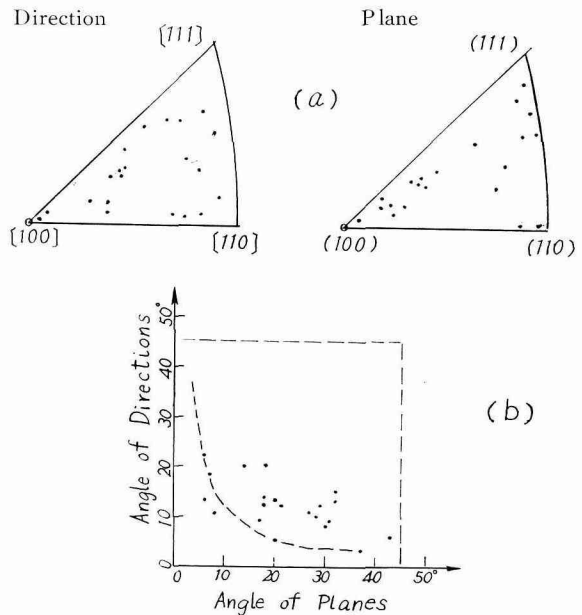


Fig. 7. The angles of grains intruded into growing single crystal relative to that of crystallographic direction and plane of the latter.

(a) Plot of inverse pole figure of the orientation of the grains as the direction and plane of growing single crystal fixed to [100] direction and (100) plane respectively.

(b) Plot of directions and planes of grains relative to that of growing single crystal on ordinate and abscissa respectively.

粒界が温度の低い方へ移動するとすれば、粒界の不純物濃度はより飽和に近づかなければならぬからである。これに対し引張り等の残留歪は粒界をより残留歪密度の高い方即ち低温側へ引く要因となるであろう。従って不純物を含む試料における結晶粒界の移動はこれら二つの傾向のかね合いによって決まるであろう。

したがって、これらの要因を考慮すると、不純物効果を利用して単結晶作成を行なう場合には、必ずしも温度勾配の高い炉ほど結晶成長に有利とはいえない様に思われる。

3-3 結晶成長に及ぼすエッチの影響

板状試料で結晶成長を行なう場合現われるエッチ効果を考察しよう。単結晶の成長に際してエッチより多結晶が発達してその生成が阻害される現象はよく観察されている。これは従来切断による残留歪がその主因とされてきたが、その残留歪を腐蝕等で充分に取り除いても、又そのような残留歪が生じないように腐蝕法で切断してもなお多くの再結晶核が発生しやすいようである。著者らは核結晶の発達が拡散現象（この場合は還元又は脱炭）に強く依存すると考え、それを遅らせる目的で試料のエッチに黒インク又はそのようなものを稀薄に塗布した結果そこより結晶の成長が防げられ、単結晶の発達が極めて良好に行なわれることが分った。従ってエッチ近傍で多結晶が発達する傾向は、むしろ表面拡散現象に基づくものと考えた方が良く説明される。即ちエッチ近傍では単位体積当りの表面積は大きいので、表面からの不純物の拡散が著しく、それが核発生を促進し、そのためそのエッチを不純物元素の一種で被うことによってその拡散放出が緩和され多結晶の発生がおさえられたと考えられる。

4. 総 括

これまで行なった Strain-Anneal 法による単結晶作成に於ける不純物効果について得られた結果を要約すると

1) 単結晶成長には二次再結晶点における結晶成長現象を応用することから、それは材料の純度及び歪率に関係する。次に

2) 不純物は溶解において添加するか、又はその後で酸化又は浸炭により添加しても有効である。しかし酸化の場合は

i) (110) [001] 型結晶が発達し、その結晶成長駆動力が結晶粒界エネルギーであるのに対し、浸炭の場合は

ii) (100) [001] 型結晶が発達し、結晶成長駆動力が表面エネルギー差によるものと思われる。

更に他の方位の単結晶を作る方法について考えられるのは、高純度な試料で純粋な自己拡散により単結晶を発達させることである²⁵⁾。恐らくこの場合には、一層高い温度勾配をもつ炉を必要とするであろう。そのような方法で単結晶が得られても、熱歪を残留し良質の単結晶を得るのは難しい懸念がある。しかし正常結晶成長は、成長速度の方位による変化がない点で任意の方位をもつ単結晶を得る可能性もあるが、著者らの経験では、核発生点が多いため成功

しなかった。又、結晶粒界エネルギーが無視できる位の試料から出発し、やや高い加工歪率で、歪エネルギーを主駆動力とし結晶成長を行なわせる方法²⁶⁾も考えられるが、未だ成功していない。

参 考 文 献

- 1) 中江・田頭：北海道大学工学部研究報告 **45** (1967), 19.
- 2) Dunn, C. G., Nonken, G. C.: *Metal Progress* **64** (1953), 71 など.
- 3) Fast, J. D.: *Philips. Res. Rep.*, **11** (1956), 490.
- 4) May, J. M., Turnbull, D.: *Trans AIME*, **212** (1958), 769.
- 5) Philip, T. V., Lenhart R. E.: *Trans AIME* **221** (1961), 439.
- 6) S. Kaya: *Private Discussion*.
- 7) Taoka, T., Suzuki, K., Yoshikawa, A., Okamoto, M.: *Acta Met.*, **13** (1965), 1311.
- 8) Hu, H., Podgurski, H. H.: *Trans AIME* **233** (1965), 1113.
- 9) Smith, C. S.: *Trans AIME*, **175** (1949), 15.
- 10) Hillert, M.: *Acta. Met.*, **13** (1965), 227.
- 11) 中江・山村：日本金属学会誌, **32** (1968), 130.
- 12) 中江・山村：日本金属学会秋期大会 (広島) 講演集, Nov. (1962), 14.
- 13) 齋藤：日本金属学会誌, **27** (1963), 186.
- 14) 齋藤：日本金属学会誌, **27** (1963), 191.
- 15) 中江・田頭・郷司：日本金属学会秋期大会 (札幌) 講演集, Nov. (1967), 56.
- 16) 五弓・阿部・橋田・高橋：日本金属学会誌, **25** (1961), 712.
- 17) Takaki, H.: *Private Discussion*.
- 18) Aust, K. T.: *Trans AIME*, **213** (1957), 472 or **215** (1959), 90.
- 19) Dunn, C. G.: *J. Appl. Phys.*, **30** (1959), 850.
- 20) Kadečková, S., Šesták, B.: *Brit. J. Appl. Phys.*, **14** (1963), 927.
- 21) Takaki, H., Nakamura, S., Nakamura, Y., Hayashi, J., Furukawa, K., Aso, M.: *J. Phys. Soc. Jap.*, **9** (1954), 204.
- 22) Assmuss, F., Detert, K., Ibe, G.: *Z. Metallkde.*, **48** (1957), 341.
- 23) Taguchi, S., Sakakura, A.: *Acta Met.*, **14** (1966), 405.
- 24) Möbius, H. E., Pawlek, F.: *Arch. f. Eisenhüttenwäsens.*, **29** (1958), 423.
- 25) Taoka, T.: *Private Discussion*.
- 26) Yoshida, A.: *Graduation Thesis of Precision Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University. Sep. (1965).*