室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

人造黒鉛の動ヤング率に対する気孔率効果

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 室蘭工業大学
	公開日: 2014-07-16
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 松本, 昭彦
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3572

人造黒鉛の動ヤング率に対する気孔率効果

松　本　昭　彦

Porosity Effects on Young's Modulus of Graphite

Akihiko Matsumoto

Abstract

A bending vibration technique was used to determine the Young's modulus and Q^{-1} of a series of polycrystalline graphite at room temperatures. The structure of matrix materials and pores was examined by using X-ray diffractometry, photomicrography, and electron microscopy. The porosity of graphite was measured by a pycnometer method. An apparent linear correlation between the Young's modulus and the porosity was recognized. Precise calculations of modulus curves can be made for graphite with the application of the theory of composite materials.

緒　　言

人造黒鉛の物理的性質に影響をおよぼす因子は多岐にわたっている。黒鉛製品は微量の灰分を除けば他は炭素よりなる同種のものである。しかし，原料となる骨材・バインダーの化学成分や成形・焼成過程などの相異から，結晶子寸法，異方性，気孔の大きさ・形状・連結性，および気孔率などがおのおの異なっており，そのために物理的性質も一定ではない。従ってこれらのパラメータのうちの一つだけをとり出して物性たとえば弾性率，電気伝導度，熱伝導度との関連をしらべることは重要であるが，なかなかむずかしい問題である。従来のデータもそれほど多くはない[1)~3)]。この小論では同一の原料および製造工程からえられた材料によって試片を作り，動ヤング率と気孔率との相関を調べた。同時に内部摩擦として Q^{-1} をも測定した。

実験方法および試料

A.　動ヤング率 E および振動吸収係数 Q^{-1} の測定

この実験では，試料棒に横振動を与えてその共振周波数と減衰とを測定し，E および Q^{-1} を求めた。棒が横振動をする際のたわみは，一般にせん断と曲げによる両者のひずみをふくんでいるが，試料が細長くしかも比較的うすい場合には，振動は曲げ振動のみを考慮すればよい。用いられた角棒試料では，断面二次半径と棒の長さおよび波長との比が 10^{-3} 程度でとくに図-6のような目的でしらべた場合でも最大 3×10^{-2} であった。また振動中の空気の抵抗はそれほど大きいわけではなく，回転慣性も無視できる。ゆえにこれらを考慮すれば，棒の自由横振

動の式はつぎのように書くことができる。

$$Ek^2\frac{\partial^4 y}{\partial x^4}+(\gamma E)k^2\frac{\partial^5 y}{\partial t\,\partial x^4}+\rho\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}=0. \tag{1}$$

y はたわみ，k は断面二次半径，ρ は密度である。第二項の γE は粘性率に対応する係数で[4]，粘性抵抗は引張りまたは圧縮のひずみ速度に比例するものと考える。この項が減衰項である。解を $y=Y(x)\,T(t)$ とおいて (1) 式に代入すれば，T の側に減衰振動

$$\frac{d^2T}{dt^2}+2\alpha\frac{dT}{dt}+\omega^2T=0 \tag{2}$$

があらわれる。ここに α, ω^2 はそれぞれ

$$\alpha=\frac{\gamma Ek^2}{2\rho}\left(\frac{m}{l}\right)^4,\qquad \omega^2=(2\pi f)^2=\frac{Ek^2}{\rho}\left(\frac{m}{l}\right)^4 \tag{3}$$

で，m は振動様式による定数，l は試料の長さである。このとき (1) の解は

$$y=Y(x)e^{-\alpha t}\cos(\sqrt{\omega^2-\alpha^2}\;t+\varphi) \tag{4}$$

となる。これが観測される減衰振動である。勿論振動の条件 $\omega^2>\alpha^2$ は充されている。α^2/ω^2 はこの実験の試料では 10^{-6} 程度の小さな値をとるので，観測値 $\sqrt{\omega^2-\alpha^2}$ を ω に等しいとおけば，(3) 式より直ちに E を求めることができる。いま角棒の厚さを a とおけば，

$$E=\frac{48\pi^2l^4}{m^4a^2}f^2 \tag{5}$$

である。f は共振周波数，m は両端自由の場合，基本振動で 4.730，倍振動では 7.853, 10.996, … の値をもつ定数である。

自由振動の際に，ある時刻における振動の全エネルギーを W，つづく 1 サイクルの間に物体の内部で消費されるエネルギーを ΔW とすれば，内部摩擦は $\Delta W/W$ で定義される。棒の横振動の運動エネルギーは，棒の断面積を A とすれば，

$$\frac{1}{2}\int_0^l\rho A\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)^2dx+\frac{1}{2}\int_0^l\rho Ak^2\left(\frac{\partial^2 y}{\partial t\,\partial x}\right)^2dx \tag{6}$$

で示される。このうちで第二項の回転エネルギーは微小とみなされるから，運動エネルギーは第一項の移動エネルギー K に等しいと考えてよい。この K には振幅 $Y(x)e^{-\alpha t}$ の 2 乗がふくまれている。ゆえに K が極大になる時刻とそれから 1 周期 $\tau=2\pi/\omega$ の後の時刻の運動エネルギーをそれぞれ K_i, K_{i+1} とすれば，$\Delta W/W$ は，

$$\frac{\Delta W}{W}=\frac{K_i-K_{i+1}}{K_i}=\frac{e^{-2\alpha t}-e^{-2\alpha(t+\tau)}}{e^{-2\alpha t}}\simeq 2\alpha\tau\simeq 2\left(\frac{2\pi\alpha}{\omega}\right)\equiv 2\lambda \tag{7}$$

となる。ここに λ は対数減衰率である。この実験では $\alpha\tau$ は 5×10^{-3} 程度で一応 $\alpha\tau\ll1$ とみられるので (7) 式のような省略が可能になるわけである。振動吸収係数 Q^{-1} は λ/π である[5] から，

(7) 式によれば Q^{-1} は内部摩擦 $\Delta W/W$ に比例する量となり，

$$Q^{-1}=\frac{\Delta W}{2\pi W} \tag{8}$$

である。いま，振動中に振幅が初めの値の $1/n$ に減少する場合を考える。振幅がこの値になるまでに，図-1 の減衰振動曲線において N 個の波形がふくまれているとすれば，

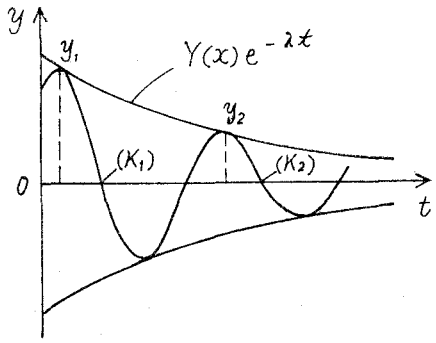
$$\frac{1}{n}=\frac{y_2}{y_1}\frac{y_3}{y_2}\cdots\frac{y_{N+1}}{y_N}=\frac{y_{N+1}}{y_1}\simeq e^{-\lambda N},$$

$$\therefore\quad \lambda\simeq\frac{\log n}{N}. \tag{9}$$

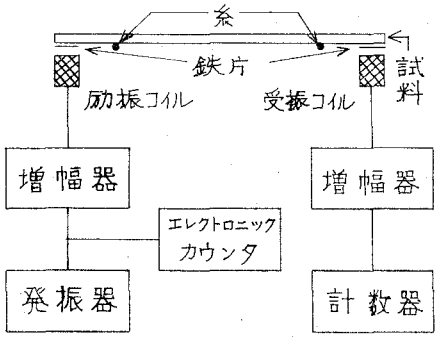
ゆえに Q^{-1} は，

$$Q^{-1}=\frac{\log n}{\pi N} \tag{10}$$

である。すなわち，振幅が初めの値の $1/n$ に減少するまでの波の数を計数すれば Q^{-1} が求められる。



図—1



図—2　E, Q^{-1} 測定装置

測定装置のブロックダイアグラムは図-2 の通りである。両端にうすい鉄片をはりつけた長方形の棒状または板状の試料の節点を木綿糸で支え，一端を励振コイルによって駆動し強制振動を起させる。励振コイルの電流の周波数を連続的に変化してゆくと，その周波数が試料の固有振動数 f と一致したとき，試料は共振の状態になり受振コイルを流れる電流は極大に達する。このときの発振器の周波数をエレクトロニックカウンタで読む。この実験では $10^2\sim10^3$ Hz であったが，ヤング率はこの f の値から (5) 式で計算される。つぎに励振を止め，予めセットされた振幅値たとえば共振時の 1/2, 1/5 などの値まで減衰してゆく間の波の数 N を計数する。この N の値を (8) 式に代入すれば Q^{-1} が求められる。この装置は積雪の粘弾性 E, γE を測定するために製作された装置に二三の改良を加えたものである[6]。

B. 気孔率 P の測定

気孔を取扱うには，形・大きさあるいは開放形・閉鎖形の区別などいろいろな要素を考慮しなければならない。しかし，それらの個々の差異によって多孔質の特徴を示すことを止め，単に気孔の総体積 v と試料のみかけの体積 V との比 $P(\%)$ をパラメータにする場合も多い。このような場合には気孔率 P と材料の性質との相関をしらべた方がより簡単な関係がえられるからである。いま試料の真比重を D_0, みかけ比重を D とすれば，P は

$$P=\frac{v}{V}\times 100=\frac{D_0-D}{D_0}\times 100 \tag{11}$$

である。この D_0 の測定には比重びんの方法と空気圧の比較によるベックマン比重計とが用いられた。比重びんによる方法[7]では気孔の影響をなくするために，黒鉛をめのう乳鉢で磨砕し，100 メッシュのふるいを通った粉末を比重びんに入れ，液体としては黒鉛がぬれ易いブタノールを用いて D_0 を測定した。東芝・ベックマン空気比較式比重計は操作は簡単であるが結果への信頼度がやや落ちる。誤差は 10% をみこまねばならない。実験ではこの方法も比較のため用いた。

C. 試　　料

この実験に供せられ試料は，原料・製造工程・熱処理条件が同一である材料から採取された。またフェノール系樹脂を含浸した黒鉛についても同じ測定を行った。たとえば，後述の図-7 の 14 個の試料は熱処理温度 2800°C の加圧成形品からきり出されたものであるが，5×10×150 mm の長方形板状で加圧面が 10×150 mm の面となっている。おのおのの試料については，気孔の構造と異方性，結晶子の大きさと選択的な配向などが問題になる。これらの点については，顕微鏡，電子顕微鏡，X 線回折によって調べた。

実験結果および考察

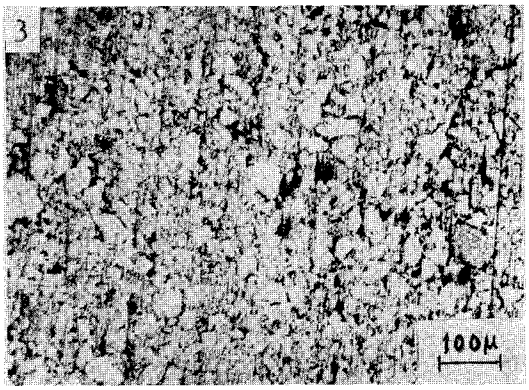
A. 試料の観察

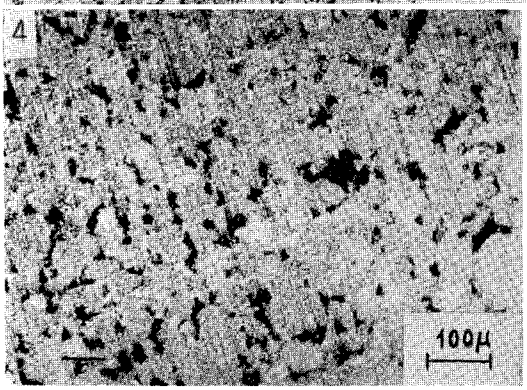
実験条件として試料の気孔率を唯一のパラメータにすることは極めて困難ではあるが，できるだけ他の幾何学的諸因子の互いに類似した試料をえらび出さねばならない。そのため気孔や結晶子についてしらべた。

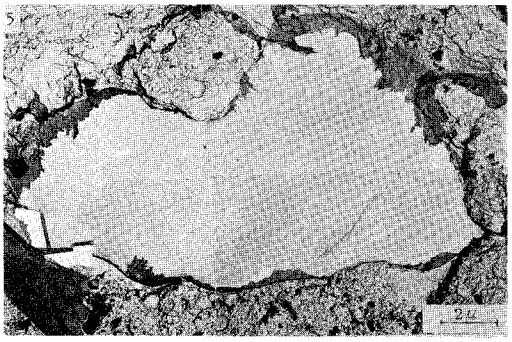
気孔の顕微鏡写真と電子顕微鏡写真の例を図の 3, 4, 5 に示した。試料はみかけ比重 1.6 程度の黒鉛で，図の 4 と 5 は同じものである。図-5 の一部にはレプリカ膜の変形が認められるけれども大体において気孔の再現性はよいと思われる。図-3 と 4 における細部の模様のちがいは，一つにはバインダーの熔融程度や連結状態の相異によるものであろう。この切断面にあらわれた気孔の部分の径は 10～30 μ の場合が比較的多く，写真ではわれ目と考えられるような長大な気孔はみあたらない。図-5 の右下には鋭角の切れこみがみられるが，これはこの気孔がフィラー粒子間の空隙として残されたものであることを示している。観察された気孔にはこの種のものが多い。粒子内にすでに存在していた気孔や焼成の際バインダー内に生じた気泡はかなり小さな径をもつことが予想される。これらの顕微鏡写真が気孔の大きさや形状について試料の平均的な断面を示しているとは必ずしもいえない。しかしこの写真にあらわれた気孔の総面積と試料面の全面積との比を測り，この 2 次元値から 3 次元の体積比 P の大体のみつもりをしてみると，比重びん法による測定値より明らかに低い値をうるから，上のような微細な気孔の存在が推定できる。気孔配列の異方性は写真による計測だけでなく，顕微鏡の接眼ミクロ

メータの所に手製の角度円板をとりつけ，視野内にある気孔の長手方向について角度分布を二三とってしらべたが，顕著な異方性はみられなかった。以上述べた事実を考慮すれば，気孔に関する限りこれらの試料を「黒鉛母体の中にいろいろな大きさの気孔が等方的に一様な分散をした材料」とみなすことができる。このことが一つには，弾性率に対する連続体的取扱いの根拠を与えている。

黒鉛結晶子の大きさについては，X線の回折強度の半値幅によって算定するのが普通である。しかしこの方法には種々の仮定と補正が必要であり，えられた結果も限られた範囲でのみ有効である。この実験では結晶子寸法の値よりも，それが試料によって差異があるかどうかを調べることにむしろ主眼がおかれているので，ここではやや簡略化された方法を選んだ。まずCu K_α 線を試料の加圧面とそれに垂直に交わる長手方向をふくむ側面にあて，(002) の回折線図形の半値幅を測り，標準シリコンによる幾何学的補正，K_α 二重線による修正などを施したのち，その訂正された値 β を用いて c 軸方向の結晶子の厚さ $L_{c(002)}$ を次式によって求めた。







図—3　試料 A,　図—4　試料 E,
図—5　E 気孔（電顕写真　×7500）

$$L_{c(002)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \simeq \frac{91}{\beta'}. \tag{12}$$

ここに θ は回折角，λ は Cu K_α 線の波長 (1.5418 Å)，K は 1.0 の値をもつ定数，β' は β（ラジアン）を度数であらわした値である。図-7 の試料では，$L_{c(002)}$ の値が 2 例で 1.8×10^2 Å，他は $2.9\sim4.2\times10^2$ Å であった。値の一部には互いに 2 倍ほどの差もみうけられるが，L_c は order としてはほぼ一致している。

黒鉛はふつうは六方晶系に属する層状構造をもつ結晶で，c 軸方向の単位格子の長さ c_0 は

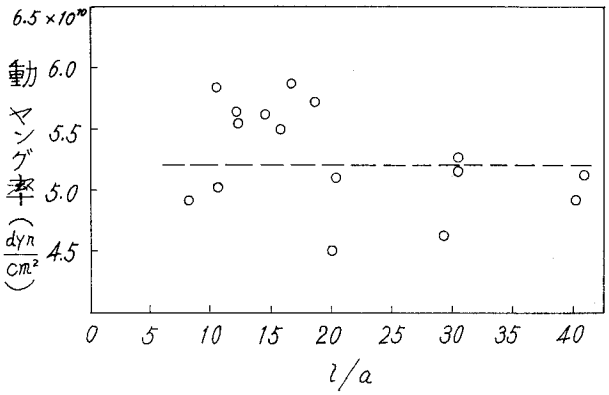
6.707 Å である。人造黒鉛の場合はこの格子定数 c_0 が上記の値より幾分大きい。炭素の六角網平面の積み重なりが無秩序な状態から次第に秩序ある状態へと移行して黒鉛化が進行し，それとともに c_0 は減少し上記のような値に近づいてゆく。図-7 の黒鉛では 2 例が 6.78 Å，他は 6.75 Å であった。これを Warren の考え方[8] に従って，網面が規則的な六方晶系の積み重なり方をしている確率すなわち Warren の P_1 値を計算してみると，c_0 が 6.75 Å の場合 0.72 となった。

成形の際にたとえば圧縮によって結晶子の c 軸が選択的に圧縮方向に配向するという事実が知られている。このために製品に異方性が生ずる。この異方性を表示するには，Bacon[9]，Guentert[10] などの方法があるが，ここでは先に述べた互いに直角な二つの表面にあてた X 線の回折図形の (002) 積分強度の比をしらべた。加圧面とその側面との (002) 積分強度をそれぞれ I_1, I_2 とすれば，図-7 の試料では I_1/I_2 が 1.6～1.8，うち 2 例が 1.1～1.2 であった。これらの値は異方性の表現として必ずしも高い確度をもつとはいえないが，表面に平行な基底網面を有する結晶子の数をあらわす一応の目安になるものと思われる。

以上黒鉛母体について結晶子の構造・異方性の点からみれば，一組として扱った試料では互いに大きな差はなかった。

B. 動ヤング率

振動が線形の範囲内にあることは必要な条件であるから，ひずみ振幅を顕微鏡で観察した。棒の中点の上下振幅はたかだか 0.1 μ，ゆえに棒の各点におけるひずみ振幅の最大値は中央表面に生じ 10^{-7} 程度である。したがってヤング率を C.G.S. で 10^{11} とすれば，応力は 10 g/cm^2 である。この実験では静ヤング率も比較のため二三の試料で測定した。用いられたのは三点曲げによる棒の中点降下量からヤング率を計算する最も簡単な方法である。この方法ではたわみはそれほど小さい値まで読みとることはできないから，当然荷重を大きくせねばならずどうしても塑性ひずみが混じってくる。そのため実験の結果でも静ヤング率の方が動ヤング率よりつねに低い値を示した。この場合の応力は，中点降下をたとえば 0.3 mm とすれば動ひずみのときの値の 3000 倍にも達する。以上のようなことからこの動的測定法は応力とひずみの間の直線関係を十分満足するもの[11] とみなすことができる。

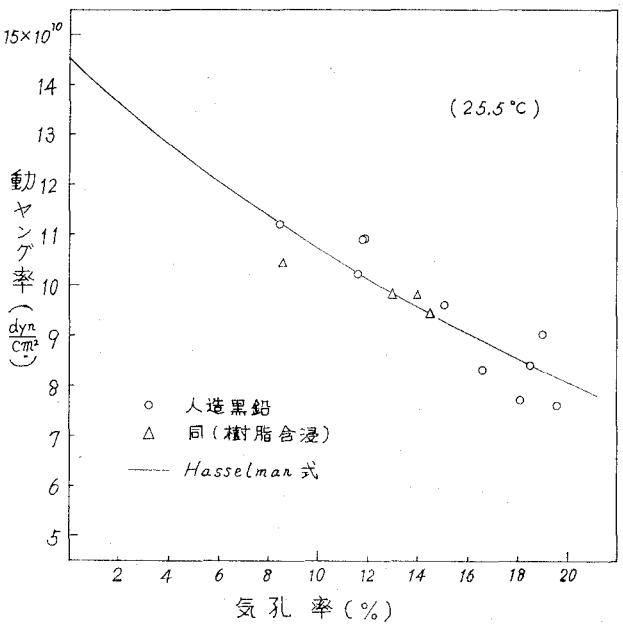


図—6 寸法比と動ヤング率の関係

つぎに，棒の長さと厚さとの比 l/a が異なる試料を同一のブロックからきり出し，寸法比とヤング率と

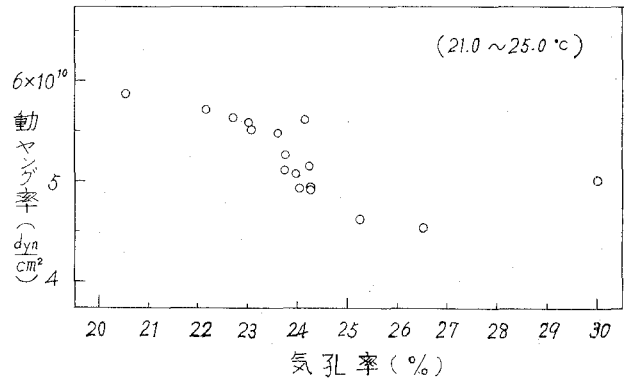
の関係をしらべた。太い棒に対しては振動が曲げ振動よりせん断振動に変わる。この実験ではこのような移行を検出することも予想されたが，試片をあまり厚くすると励振コイルの電流を増大することが必要になり，波形のひずむおそれが出る。そのため l/a の最小値を図-6のように10附近にとった。試料の長さは約107 mm，厚さは2.3～13.0 mmである。図の結果よりこのような l/a の範囲では動ヤング率は寸法比にほとんど無関係であることがわかる。したがって試片間のわずかな寸法差はヤング率の測定には影響しない。また支えの糸の位置を節の所から少しずらせて振動させてみたが，ヤング率の値にはほとんど変化はみられなかった。

室温における動ヤング率と気孔率の代表的な関係は図-7, 8および表-1に示されている。表-1には図-7の試料の測定値の一部を示す。図-8のうちで2点は25°Cにおける測定値であるが，図-9からわかる通り5度以内の温度変化は結果に誤差範囲内の影響を与えるに過ぎないので同一の図に記入した。また今回使用された材料に関してはフェノール樹脂の含浸もヤング率の値を左右するには至っていない。図-7, 8によって動ヤング率が気孔率とともに減少する傾向は明白となったが，互いの構造上に残る差異にもかわらず，測定値の分布は曲線よりのゆらぎの少ないものとなっている。



図—7　人造黒鉛 (I)

このことを考慮した上で製造工程のやや異なる各種の試料について，室温における測定値をすべて同じグラフの上にプロットしてみた。これが図-10である。これは少し乱暴なやり方ともいえるので定量的な結論はさし控えねばならないが，ヤング率に対しては気孔率が他の因子にくらべてかなり大きな影響を与えていることが図からよみとれる。



図—8　人造黒鉛 (II)

さきにAの項では黒鉛を気孔が一様に等方的に分散した試料とみなすことができると述べた。これまでの実験結果を考え合せると，試料を近似的に均一等方な黒鉛質を第一相とし，その中に同じく均一等方に分散された気孔を第二相とする複合体とみることができる。気孔自身の力学的性質は母体のそれとは全くかけはなれているために，いわゆる複合材料とはちがった構成となっている。それゆえにかえって気孔率Pがパラメータとして著るしい効果を示すのであろう。ヤング率Eへの寄与は実質部分によるものであるから，Eは気孔を全く含まないときの極限値E_0に対して$(1-P)$倍の値をとることがまず考えられる。しかし，気孔を囲んでいるフィラー粒子またはバインダーの連結状態などがEに及ぼす影響を考慮すると，Eはさらに修正された形

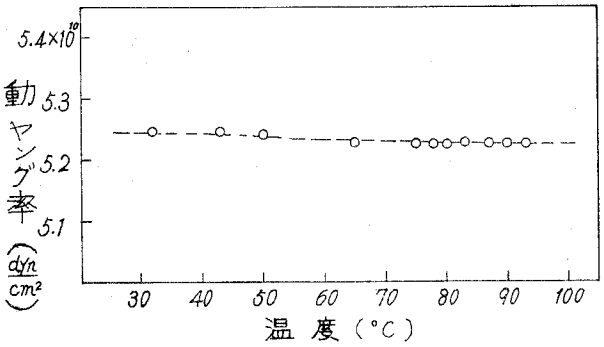
$$E_0(1-hP) \text{ あるいは } E_0(1-P)f(P)$$

をとるとしてよいだろう。これらの式のPは%になおさない体積比のままの値である。hを

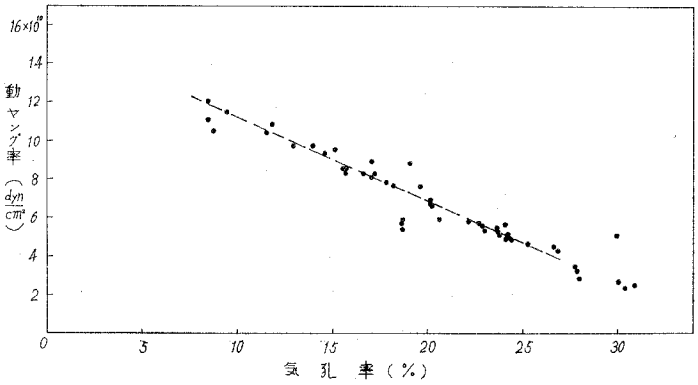
表—1 E, Q^{-1}, P

試料	動ヤング率 (dyn/cm²) $E\times10^{-10}$	振動吸収係数 $Q^{-1}\times10^{3}$	気孔率 (%) P
A	10.40	1.55	11.6
B	8.36	2.02	18.5
C	10.90	1.59	11.8
D	8.34	1.92	16.6
E	7.69	1.52	18.1
F	9.78	1.49	13.9
G	9.40	1.96	14.5

F, G: 樹脂含浸



図—9



図—10

定数とみなせる場合には，初めの式は E に対する最も簡単な1次式である。実際に図-10の直線は E, P の関係を明確に示している。また図-7の点の配置も何らかの直線上にのるようにみえる。しかし，この1次式は矛盾をふくむ。h は $h<1$ とはなりえない。また $h=1$ の場合も除いてしまったから，$h>1$ でなければならない。これは気孔率 P が1より小さいときでも E が零になりうることを示す。このことはすでに図-10の直線にもあらわれている。したがって E を P の1次方程式として表わす試みは，P の限られた範囲内で結果を整理する目的にのみ有効である。このように気孔率の効果が単に積算されてゆくとは考えにくいので，改めて第二の式の形で調べることにした。このような形で簡単な方程式を導いたのは Hasselman[12] である。彼の計算は複合体の理論を応用したもので，第二相が気孔のとき E の値は，

$$E = E_0 \frac{1-P}{1-(A+1)P} \tag{13}$$

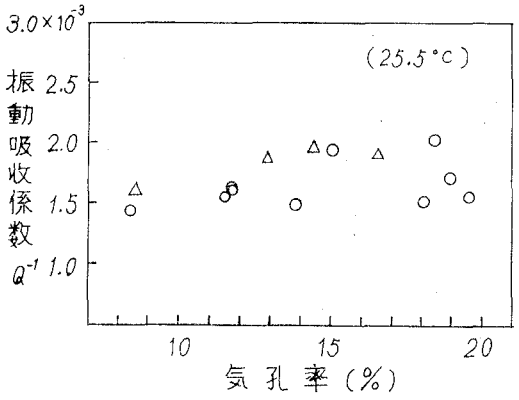
で示される。式の中の A は定数で E_0 とともに実験結果から計算で求められる。すなわち，

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Sigma \dfrac{1}{E_i^2} & \Sigma \dfrac{P_i}{E_i(1-P_i)} \\ \Sigma \dfrac{P_i}{E_i(1-P_i)} & \Sigma \dfrac{P_i^2}{(1-P_i)^2} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \Sigma \dfrac{1}{E_i} \\ \Sigma \dfrac{P_i}{1-P_i} \end{bmatrix} \tag{14}$$

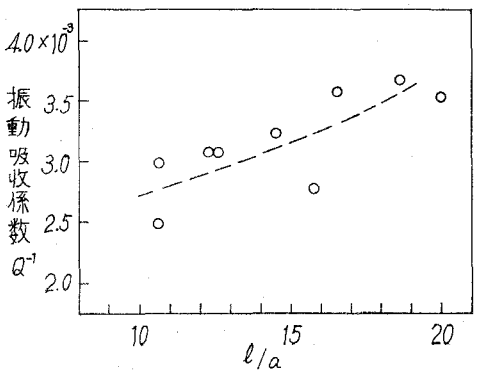
である。図-7について計算してみると，$E_0=14.5\times10^{10}$ dyn/cm^2，$A=-3.2$ である。図の中に画かれた曲線はこれらの計算結果を示したものである。Hasselman の式はヤング率と気孔率の関係をよく表わしていると思われる。

C. 振動吸収係数

室温における振動吸収係数 Q^{-1} と気孔率の関係は図-11に示されている。Q^{-1} の気孔率に対する依存性は認められなかった。都竹[13),14)] が明らかにしたように内部摩擦が黒鉛内転位の振動すなわち Granato-Lücke モデルによって説明されるらのとすれば，それに対して気孔の界面が検出しうるほどの影響を間接的にも与えていないことになろう。なお，図-12に Q^{-1} と



図—11 (△：樹脂含浸)



図—12 寸法比と Q^{-1} の関係

寸法比との関係を示したが，この点についてはまだ説明できる段階に至つていない。なお，ヤング率および Q^{-1} の振動数依存性は測定範囲では明らかとはならなかった。

結　言

曲げ共振法により多結晶黒鉛における動ヤング率と気孔率の関係をしらべてえた主な結論はつぎの通りである。

1) 実験に供された試料の動ヤング率は $2\sim15\times10^{10}$ dyn/cm^2 の範囲にあり，この値は黒鉛単結晶の弾性定数 c_{44} (2.3×10^{10} dyn/cm^2)，c_{33} (47×10^{10} dyn/cm^2) と同程度である。

2) 動ヤング率は気孔率に強く依存する。その依存の度合は，母体黒鉛あるいは気孔のミクロな構造の相異による影響を超えている。

3) 従来動ヤング率を気孔率の1次関数として取扱うことが多かったが，複合体の理論を適用した方が妥当な説明を与える。

4) 動的方法は応力・ひずみの線形性に対して適切であり，試料寸法の相異による測定値の変化も少ない。

この研究の測定は室蘭工業大学機械工学科卒業生相沢憲四郎，同産業機械工学科卒業生田巻邦康両君の御協力によるものである。また，試料の入手について日本大学理工学部都竹卓郎教授，日立化成工業株式会社，文献ならびに装置に関して室蘭工業大学化学工学科渡辺治夫教授，城本義光教授，電気工学科松田敏彦助教授，電子工学科南条淳二助手の特別の御配慮をえた。ここに記して深く感謝の意を表する。最後に終始御討論御援助をいただいた機械工学科内藤正鄰教授，三橋秀信および浜田恒平両助手に厚くお礼申し上げる。

(昭和48年5月21日受理)

文　献

1) Barrachin, A. M., Jouquet G., Micaud, G. and Pattou, F.: J. Nucl. Mater. **20**, 294-302 (1966).
2) Kulcinski, G. L., Wagner, P. and Cowder, L. R.: J. Less-Common Metals **7**, 383-392 (1964).
3) Sutton, A. L. and Howard, V. C.: J. Nucl. Mater. **7**, 58-71 (1962).
4) Muto, K.: ZS. angew. Math. Mech. **10**, 346-353 (1930).
Sezawa, K.: ibid. **12**, 275-279 (1932).
5) たとえば，長崎誠三編：金属物理実験室，241 (アグネ，1964).
6) 山地健次，黒岩大助：低温科学物理篇第13輯，49-57 (1954).
7) 赤松秀雄，中川鶴太郎：炭素 **5**, 59-64 (1956).
8) Houska, C. R. and Warren, B. E.: J. Appl. Phys. **25**, 1503-1509 (1954).
9) Bacon, G. E.: J. Appl. Chem. **6**, 477-481 (1956).
10) Guentert, O. J.: J. Chem. Phys. **37**, 884-891 (1962).
11) 金　順一，片瀬政幸，村田建次郎：炭素 No. 50, 8-14 (1967).
12) Hasselman, D. P. H.: J. Amer. Ceram. Soc. **45**, 452-453 (1962).
13) Tsuzuku, T.: Carbon, **1**, 25 (1963).
14) Tsuzuku, T: Carbon, **1**, 511 (1964).