放電プラズマ焼結/熱間押出し複合プロセスによる カーボンナノチューブ分散強化型 Al 基複合材料の作製

栗田大樹^{1,*} H. Kwon² 川崎 亮¹

¹東北大学大学院工学研究科材料システム工学専攻

²スイス連邦材料科学技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 4 (2011), pp. 259–264
© 2011 The Japan Institute of Metals

Fabrication of Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Matrix Composite by Spark Plasma Sintering and Hot Extrusion Hybrid Process

Hiroki Kurita^{1,*}, Hansang Kwon² and Akira Kawasaki¹

¹Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980–8579

²EMPA, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Feuerwerkerstrasse 39 3602 Thun, Switzerland

Carbon nanotubes (CNTs) with their outstanding properties are expected as reinforcement for conventional materials, though they are required to be uniformly dispersed with the host matrix. However, uniform dispersion of CNTs within metal and ceramic-based materials is highly challenging to achieve due to strong van der Waals' forces between the neighboring CNTs leading to strong CNT agglomeration. We fabricated fully dense, uniformly dispersed 1.0 and 5.0 vol% CNT–aluminum matrix composite by combination of hetero agglomeration method and spark plasma sintering (SPS) followed by hot extrusion process. Tensile response and microstructure of the composites were studied by the universal Instron tester and transmission electron microscope, respectively. We realized a considerable enhancement in tensile strength of the composites while reaching the same rupture elongation for the 1.0 vol% CNT composite as the cast pure aluminum, however, the rupture elongation for the 5.0 vol% CNT composite was reduced. Although the aluminum was infiltrated into the surface defects of CNTs after the SPS, however, no Al_4C_3 phase was observed at the CNT/aluminum interface.

(Received November 5, 2010; Accepted January 26, 2011)

Keywords: powder metallurgy, spark plasma sintering, carbon nanotube, metal matrix composite, tensile strength

1. 緒 言

カーボンナノチューブ (Carbon nanotube : 以下 CNT) は、ヤング率 1 TPa, 引張強度 150 GPa 程度の優れた機械的特性が期待できると報告されており^{1–3)}, CNT を強化材料とした CNT 強化 Al 基 (以下 CNT–Al) 複合材料は、高比強度構造材料として宇宙・航空用構造材料⁴⁾などへの将来的な応用が期待されている⁵⁾.

高強度発現のために母材金属中における CNT の均一分散が不可欠であると考えられるが、粉末冶金法による CNT 強化 Al 基 (以下 CNT–Al) 複合材料では CNT 間に作用する分子間力に起因する CNT 凝集が Al 粉末との均一混合を妨げており、焼結緻密化後も母材中に CNT の凝集が残存することが問題となっている⁶⁾. そこで、メカニカルアロイング法による母材 Al 中における CNT の分散性改善^{7–10)}が試みられた. その結果、CNT–Al 複合材料の引張強度増加が報告されたが、強度増加に対する母材 Al の加工硬化および結晶粒微細化の影響と CNT の添加の寄与を混同して評価してお

り、それぞれを分離した議論および考察はなされていない. 加えて、ボールミルやメカニカルアロイングはミリング時に CNT の長さの減少や変形などの損傷を受け、CNT の特性を損なっていると考えられる. また、Al 粉末との混合粉末の緻密化法として熱間圧延¹¹⁾, 熱間押出し⁷⁾, プラズマスプレー法^{12,13)}が試みられている. しかし、母材 Al 中での CNT そのものの存在や CNT の分散性を明確に示す TEM 観察結果などは依然として少ないのが現状である. したがって、CNT–Al 複合材料の高強度化やその強化機構を十分考察し得る試料の作製自体、成功例に乏しいと考えられる.

近年、Kwon らは NSD (Nano Scale Dispersion) 法¹⁴⁾により CNT を Al 粉末粒子と均一分散させた後に放電プラズマ焼結/熱間押出し複合プロセスにより作製した CNT–Al 複合材料の引張強度増加を報告¹⁵⁾した. また、Kwon らは、放電プラズマ焼結時に極めて短い時間に遷移的 Al 液相が発生することを示唆しており、その結果、CNT/Al 界面で CNT と Al が反応し、 Al_4C_3 が形成されたと報告した¹⁶⁾. この Al_4C_3 形成が母材 Al から CNT への荷重伝達に有効な役割を担っていると推察している. しかし、彼らの研究で用いられた CNT の多くが湾曲していた上、低結晶性であったために、CNT–Al 複合材料における CNT の分散性や母材 Al 中の

* 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University)

CNT の観察, 界面に形成した Al_4C_3 と強度発現機構の関係を説明するための明確な証拠は得られていない。

そこで本研究では, 比較的直線性がよく高純度かつ高結晶性の CNT を用い, ヘテロ凝集法^{17,18)}による均一混合粉末を作製した後, 放電プラズマ焼結/熱間押出し複合プロセスにより CNT-Al 複合材料を作製した。本研究では複合材料の強化機構を議論し得る CNT-Al 複合材料の作製を目指している。また, 透過型電子顕微鏡(TEM)観察により, 作製した CNT-Al 複合材料内部の CNT の分散性および配向性, CNT/Al 界面状況を明らかにし, 母材 Al の動的ひずみ回復を確認した上で引張強度の評価を行った。

2. 実験方法

本研究で採用した複合材料作製プロセスの概略図を Fig. 1 に示す。本手法は, (1)CNT の酸処理, (2)Al 粉末粒子と酸処理 CNT の均一分散および混合, (3)放電プラズマ焼結 (SPS), (4)熱間押出し, の 4 工程からなる。

供試 CNT として, 触媒 CVD 法により作製した多層 CNT (MWNT: Nano Carbon Technology 社製, 平均直径 50 nm, 平均長さ 10 μm)を用いた。CNT の酸処理には混酸(硫酸:硝酸=3:1)を使用し 50°C で 24 時間保持することで CNT 表面の -COOH 基修飾を行った。また, 酸処理を施した CNT と粒径の揃った Al 粉末粒子(Ecka Granule Japan 社製, 純度 99.85%, 平均粒径 $\phi 6 \mu\text{m}$)をそれぞれ個別にエタノール中で均一分散した後に両者を合わせてヘテロ凝集法により混合した。本研究では Al に対する CNT の体積分率を 1.0, 5.0 vol%としている。

次に, 混合粉末を放電プラズマ焼結装置 (SPS-S515: SPS シンテック社製)により真空中で焼結し, 直径 $\phi 15 \text{ mm}$, 長さ 30 mm の円柱形状焼結体を得た。焼結条件は焼結温度 600°C, 保持時間 20 min, 昇温速度 40°C/min, 圧力 50 MPa とした。得られた焼結体を 550°C にて 500 kN プレス装置 (UH-500kN1: 島津製作所製)によってダイス半角 60°, 押出し比 $R=20$ ($\phi 15 \text{ mm} \rightarrow \phi 3.4 \text{ mm}$)の円錐ダイスを用いて押出し速度 1 mm/min にて押出し, 直径 $\phi 3.4 \text{ mm}$ の棒状試料を作製した。

CNT-Al 複合材料の相対密度はアルキメデス法により求めた。また, CNT-Al 界面を TEM により観察した。相対密

度評価および TEM による組織観察は放電プラズマ焼結後, 熱間押出し後, それぞれで行った。TEM 観察用試験片の作製は CNT の長手方向に平行となるよう試料を切断し, Ar イオンミリングにより薄片を作製した。得られた押出し材料に対してビッカース硬さ試験(荷重 1.96 N, 保持時間 15 s)および引張強度測定試験(クロスヘッド速度 1 mm/min)を行った。

3. 結果および考察

3.1 Al 粉末と CNT の分散混合

Al 粉末と CNT の均一分散混合方法として一般的に CNT-Ceramic 複合材料の作製に利用されているヘテロ凝集法を採用した。酸により CNT の表面を -COOH 基で修飾しエタノール中で -COO⁻へ変化させることで負に帯電させ, まず, 負に帯電した CNT 同士の反発によって CNT を単一分散させる。同様に正に帯電した Al 材料をエタノール溶媒中に分散させる。ヘテロ凝集法はこれらの溶媒を混合し, 正に帯電している Al 粉末粒子表面に負に帯電している CNT を静電的に凝集させる方法である。この方法はボールミルで懸念される CNT そのものへの損傷⁸⁾や NSD 法¹⁴⁾で懸念されるエラストマーを分解除去する際に不純物炭素が材料中に残存する可能性がなく有効な手法であると考えた。さらに, 本手法は機械的混合ではないため, CNT と Al 混合時の Al 粉末の加工硬化や結晶粒微細化を防ぐことが可能である。

しかし, CNT 表面の -COOH 基修飾方法として一般的な混酸処理より長時間処理しているため, 酸処理により CNT の構造が変化する可能性がある。そこで, 混酸処理後の CNT に対して Raman 分光分析を行った結果を Fig. 2 に示す。一般的に CNT の結晶性は D バンドと G バンドの比を示す R 値によって議論される。そこで, Fig. 2 から得られる R 値を算出したところ, 0.15 であった。一般的に R 値が 0.2 以下である炭素材料は極めて高い結晶性を有しているとされ¹⁹⁾, 本研究で用いた CNT が高い結晶性を持つことが確認された。また, 酸処理が施された CNT の R 値は 0.32 であり, 結晶性が低下していることがわかる。この値は 2000°C で熱処理したメゾフェーズピッチ系炭素繊維と同程度である²⁰⁾。そこで, CNT 表面を TEM により観察したところ, Fig. 3 に示すように CNT 表面が侵食されナノサイズ

Fig. 1 Combination of Hetero agglomeration method and SPS/Hot extrusion hybrid process for CNT-Al composite.

Fig. 2 Raman spectra of acid treated and Raw CNT.

Fig. 3 TEM image of defect on acid treated CNT surface.

Fig. 4 TEM images of mixed powder of 1.0 vol% CNT and Al powders. (a) Pristine CNTs within Al powders and (b) Acid treated CNTs within Al powders.

の表面欠陥が発生している様子が観察された。したがって酸処理後の CNT の R 値の増加はナノサイズの表面欠陥の発生に起因すると考えられる。さらに、酸処理を施した CNT では 1620 cm^{-1} 近傍に新たなピークが生じた。これは D'peak と呼ばれる炭素のダイヤモンド構造に由来するピークであり、混酸処理による CNT 表面欠陥の発生に対応していると思われる¹⁹⁾。しかし、表面欠陥のサイズは小さく、酸処理による CNT の長さの変化は確認されなかったことから、損傷の程度は低く CNT の持つ高い機械的特性が維持されていると考えた。

CNT と Al の混合粉末の SEM 観察結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) は未処理の CNT をエタノール中で Al 粉末粒子と混合した粉末であるが、複数の CNT が密集した領域がある一方で CNT がまったく存在しない領域があり、CNT の凝集と不均一分散が認められた。しかし、酸処理 CNT をエタ

ノール中で Al 粉末粒子と混合した粉末では、Fig. 4(b) に示すように CNT は Al 粉末中で独立して存在しており CNT の存在場所に偏りは見られなかった。したがって、CNT はヘテロ凝集法により Al 粉末と均一に分散混合されていることが明らかとなった。この方法は CNT と Al 粉末の分散混合に有効であると考えられるが、CNT を 5.0 vol% 添加すると一部で凝集が確認され、依然として改善の余地が残されている。

3.2 放電プラズマ焼結体の CNT/Al 界面観察

CNT-Al 放電プラズマ焼結体の相対密度は 99.5% でありその内部の CNT を観察した TEM 観察結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、CNT/Al 界面にアルミナ層が存在する様子が観察された。本研究の放電プラズマ焼結条件は Al 融点である 660°C 以下、すなわち固相焼結条件下で行われている。した

Fig. 5 TEM images of CNT/Al interface in Spark plasma sintered 5.0 vol% CNT-Al composite. (a) Overall view and (b) High magnification image.

がって焼結中に Al 粉末粒子内部へ CNT が侵入することは考えにくく、また、アルミナ層は Al 粉末粒子表面に存在することから、Fig. 5(a)中の CNT は Al 粒子とアルミナを介して接していると考えてよい。CNT は Al 粉末粒子間に拘束されていると考えられるが、Fig. 5(b)に示すように CNT 表面が Al と直接接触した密着界面を形成している部分も観察される。矢印は Al 粉末粒子表面のアルミナ層が一部破壊された箇所である。また、Al が CNT の表面欠陥へ完全に浸入している様子が観察された。放電プラズマ焼結中に Al 粉末粒子表面に存在していたアルミナ層が破壊されることは、Kwon らによって不明な点もあるが報告されている¹⁵⁾。加えて、Kwon らは放電プラズマ焼結時に極めて短い時間、遷移的 Al 液相が局所的に破壊された Al 粉末粒子表面のアルミナ層から Al 粒子の間に浸入する可能性について考察¹⁶⁾している。また、Al 粉末粒子間の TEM 観察結果および制限視野回折(SAD)像からほとんどの CNT、グラファイト、アモルファスカーボンが残っているものの、一部 Al_4C_3 が形成されることを報告¹⁵⁾している。本研究で作製した相対密度 99.5% の試料でもアルミナ層の破壊が観察され CNT と Al の密着した界面の形成や CNT 表面欠陥への Al 浸入は遷移的 Al 液相の出現の妥当性を示唆している。一方、TEM 観察視野内に Al_4C_3 を示すパターンは検出されず、Fig. 5(b)に示すように CNT 表面欠陥においても Al との反応物である Al_4C_3 は観察されなかった。

Ci らは 650°C で熱処理した CNT-Al モデル材料において CNT 表面のアモルファス炭素層、表面欠陥、開口端において Al と C が反応し Al_4C_3 を形成すると報告²¹⁾している。さらに、Ci らは 800°C で熱処理した場合に熔融 Al と接触した CNT 表面のアモルファス層、表面欠陥、開口端において Al_4C_3 が容易に形成されるが、CNT 表面のグラフェン面と接触した熔融 Al は反応せず Al_4C_3 を形成しないと報告¹⁹⁾している。

本研究と同じ 600°C の SPS 焼結条件でアモルファス炭素

Fig. 6 TEM image of Amorphous carbon fiber/Al interface in Spark plasma sintered 5.0 vol% Amorphous carbon fiber-Al composite.

繊維-Al 複合材料を作製し TEM による観察を行った。その観察結果を Fig. 6 に示す。その結果、アモルファス炭素繊維表面の一部から針状結晶の成長が観察され、制限視野回折像から針状結晶が Al_4C_3 であることを確認した。放電プラズマ焼結中にアモルファス炭素繊維/Al 界面に遷移的 Al 液相が生成され、 Al_4C_3 が形成されたと考えられる。先に述べたようにグラフェン面は非常に安定で固相 Al、熔融 Al と反応せず、 Al_4C_3 を形成しないことから、放電プラズマ焼結における Al_4C_3 の形成は CNT の純度と結晶性に依存し、アモルファス炭素などの不純物や構造欠陥および開口端を多く含む低結晶性 CNT では Al_4C_3 が形成しやすいと考えられた。

したがって、本研究では高純度かつ高結晶性 CNT を用いているために 600°C、20 min の放電プラズマ焼結条件では遷移的 Al 液相が生成するものの、その存在時間が非常に短時間であったために CNT 表面に形成された欠陥部においても Al_4C_3 の形成に至らなかったと考えられる。

一方、600°C を超えるような焼結条件で遷移的 Al 液相の出現時間が長くなる場合は Al_4C_3 が形成する可能性があり、また、20 min 以上の SPS 焼結保持時間では密着界面となっている Al と CNT の固相反応により CNT 表面欠陥部や CNT の開口端で Al_4C_3 が生成する可能性があり、さらなる調査と制御性についての検討が必要である。

3.3 熱間押し試料の TEM 観察結果

固相焼結では、CNT は原則的に Al 粉末粒子間にのみ存在することができる。Al 粉末粒子は一般的に数 μm から数十 μm 程度の大きさを持っており、ナノサイズである CNT と比較して 1000 倍程度の大きさであるため、微視的観点からは CNT は母材 Al 中に均一に分散していると言えない。本研究では比較的粒径のそろった Al 粉末を使用し、押出すことにより、Al 粉末粒子を押出し方向に変形させることで CNT が Al 粒界に存在した規則的配向分散組織を得ており、さらに押し比を大きくすることで結果的に CNT の平均間距離が減少し均一に分散された場合と同等の効果があると考えられる。

CNT/Al 熱間押し試料内部の CNT を観察した TEM 観察結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 に示した矢印は押し方向を示しており、押し方向に対して CNT が平行に配向している様子が観察された。また、試料中の CNT の一部には屈曲や変形、凝集が確認されたが、ほとんどの CNT は試料内で独立した状態で直線性を維持していた。一般的に、低倍率の TEM 観察では試料に空隙が存在する場合にフレネル縞と呼ばれる等幅の白と黒のコントラストが現れることが知られている。Fig. 7 の CNT-Al 界面に注目するとフレネル縞と

考えられる縞は確認されず、加えて、押し試料の相対密度が 99.9% と高密度であることから押し時の荷重に起因する空隙の発生はなく、放電プラズマ焼結時に形成された密着界面が維持されていると考えられる。さらに、Fig. 5 で観察されたアルミナ層は押し後には界面で観察されなかった。

次に、CNT/Al 複合材料のマクロビッカース硬さ試験結果を Fig. 8 に示す。CNT/Al 複合材料の表面ビッカース硬さは熱間押し操作の前後でほとんど差が確認されなかった。これは、550°C で押しを行ったことで Al 母材が動的にひずみ回復している可能性を示唆している。しかし、マクロビッカース硬さ試験では圧痕に CNT が含まれるために正確な母材 Al の表面硬さの調査は困難である。今後、ナノインデンテーション法による母材 Al のみの硬さを評価に基づいた動的ひずみ回復の調査が必要である。

以上から、本研究により、動的にひずみ回復した母材 Al 中に CNT が分散性よく一軸に配向した、相対密度が 99.9% の CNT/Al 複合材料が作製され、CNT 表面に形成されたナ

Fig. 8 Result of Vickers hardness test for before and after Hot extruded 5.0 vol% CNT-Al composite surface.

Fig. 7 TEM images of CNT/Al interface in Spark plasma sintered and Hot extruded 5.0 vol% CNT-Al composite.

Fig. 9 Nominal stress-nominal strain curve of 5.0 vol% CNT-Al composite, spark plasma sintered and Hot extruded Al and Pure Al.

ノサイズの欠陥部にも Al が完全に浸入し、 Al_4C_3 などの界面反応物が皆無の TEM レベルで密着した CNT-Al 界面を有する試料が初めて作製された。本試料は CNT が母材 Al から受ける荷重伝達などの強化機構について詳細に議論し得る試料であると考えられる。

3.4 引張強度特性

本研究で作製した、上記の特徴を持つ CNT-Al 複合材料の代表的な引張強度測定結果を Fig. 9 に示す。Fig. 6 には同様のプロセスで作製した Al 材料の結果を合わせて示しており、1.0 vol% CNT-Al 複合材料、5.0 vol% CNT-Al 複合材料、いずれの場合においても引張強度が 160 MPa と、同様のプロセスで作製した Al 材料の引張強度である 115 MPa と比較しておよそ 1.4 倍程度に増加したことがわかる。特に、1.0 vol% CNT-Al 複合材料における破断伸びは 27.3% であり、CNT により高強度化したにも関わらず CNT を含まない Al 材料および溶製 Al 材料である A1050 材と同程度の高い延性が維持されていた。これは他の構造用 Al 合金と異なる CNT-Al 複合材料の大きな特徴と考えられる。ここで、Fig. 7 において母材 Al 中に転位の蓄積を示す痕跡が確認されなかったこと、Fig. 8 に示すように熱間押出しの前後でビッカース硬さに変化がないことから強度増加はプロセス中に導入された母材 Al の加工硬化に起因するものではないと考えられる。また、本研究で作製した CNT-Al 複合材料では TEM 観察の結果から CNT-Al 界面において Al_4C_3 が形成されていないことが明らかであることから、強度増加は密着した CNT-Al 界面による荷重伝達に起因すると考えられる。

4. 結 論

放電プラズマ焼結/熱間押出し複合プロセスにより作製した CNT/Al 複合材料は、相対密度が 99.9% と非常に緻密である。放電プラズマ焼結試料内部の TEM 観察結果から遷移的 Al 液相の出現が重要な役割を果たしており CNT/Al 界面は密着し Al が CNT 表面欠陥に浸入していることが確認さ

れた。しかし、遷移的 Al 液相の存在時間は極めて短く CNT 表面欠陥に浸入した Al との反応はなく、 Al_4C_3 は観察されなかった。また、熱間押出しにより、母材 Al は動的にひずみ回復し母材 Al 中に CNT は一軸配向し、単独で存在している。本試料は Al_4C_3 などの界面反応物が皆無の TEM レベルで密着した CNT-Al 界面を有する試料であり、結晶粒微細化および加工硬化の影響はなく CNT が母材 Al から受ける荷重伝達などの強化機構について詳細に議論し得る試料であると考えられる。

本研究で作製した CNT/Al 複合材料の引張強度は 160 MPa と、同様のプロセスで作製した Al 材料と比較して約 1.4 倍程度に増加した。さらに、破断伸びは 27.3% であり、CNT による高強度化と Al の持つ高い延性が維持された特徴的な性質を示した。本研究で作製した CNT/Al 複合材料では CNT-Al 界面において Al_4C_3 が形成されていないことが明らかとなっており、強度増加は密着した CNT-Al 界面による荷重伝達に起因すると考えられる。

本研究は文部科学省グローバル COE プログラム「材料インテグレーション国際教育研究拠点(東北大学)」より支援を受け行われた研究であり記して謝意を表します。

文 献

- 1) S. Ogata and Y. Shibutani: Phys. Rev. B **68**(2003) 165409.
- 2) T. Dumitrica, T. Belytschko and B. I. Jacobson: J. Chem. Phys. **118**(2003) 1712-1715.
- 3) B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl and R. O. Ritchie: Mater. Sci. Eng. A **334**(2002) 173-178.
- 4) S. Rawal: MMCs for Space Overview, JOM **53** No. 4 (2001) 14-17.
- 5) R. H. Baughman, A. A. Zakhidov and W. A. De Heer: Science **297**(2002) 787-792.
- 6) S. R. Bakshi, D. Lahiri and A. Agarwal: International Materials Review **55**(2010) 41-64.
- 7) A. M. K. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, A. A. Gawad and P. Borah: Mater. Sci. Eng. A **508**(2009) 167-173.
- 8) H. J. Choi, G. B. Kwon, G. Y. Lee and D. H. Bae: Scr. Mater. **59**(2008) 360-363.
- 9) C. F. Deng, D. Z. Wang, X. X. Zhang and A. B. Li: Mater. Sci. Eng. A **444**(2006) 138-145.
- 10) R. P. Bustamante, C. D. Gomez-Esparza, I. Estrada-Guel, M. M. Yohida, L. Licea-Jimenez, S. A. Perez-Garcia and R. Martinez-Sanchez: Mater. Sci. Eng. A **502**(2009) 159-163.
- 11) D. Lahiri, S. R. Bakshi, A. K. Keshri, Y. Liu and A. Agarwal: Mater. Sci. Eng. A **523**(2009) 263-270.
- 12) S. R. Bakshi, V. Singh, S. Seal and A. Agarwal: Surface and Coatings Technology **203**(2009) 1544-1554.
- 13) T. Laha, Y. Chen, D. Lahiri and A. Agarwal: Compos. A **40**(2009) 589-594.
- 14) T. Noguchi, A. Magario, S. Fukazawa, S. Shimizu, J. Beppu and M. Seki: Mater. Trans. **45**(2004) 602-604.
- 15) H. Kwon, M. Estili, K. Takagi, T. Miyazaki and A. Kawasaki: Carbon **47**(2009) 570-577.
- 16) H. Kwon and A. Kawasaki: Journal of Nanoscience and Nanotechnology **9**(2009) 1-7.
- 17) M. Estili, A. Kawasaki, H. Sakamoto, Y. Mekuchi, M. Kuno and T. Tsukada: Acta Mater. **56**(2008) 4070-4079.
- 18) M. Estili, K. Takagi and A. Kawasaki: Scr. Mater. **59**(2008) 703-705.
- 19) M. Nakamizo, H. Honda and M. Inagaki: Carbon **16**(1978) 281-283.
- 20) W. Ruland: Chemistry and Physics of Carbon **4**(1968) 1.
- 21) L. Ci, Z. Ryu, N. Y. Jin-Phillipp and M. Ruhle: Acta Mater. **54**(2006) 5367-5375.