TiN および TiC 被覆材の繰返し曲げ負荷過程の X 線的研究†

松 英 達 也* 英 崇 夫** 池 内 保 一*

X-Ray Study on Repeated Bending Loading Process of TiN and TiC Coated Materials

by

Tatsuya MATSUE*, Takao HANABUSA** and Yasukazu IKEUCHI*

Residual stress is generated in coating films due to difference in thermal expansion between film and substrate. Since the residual stress influences the mechanical properties of coated material, it is important to measure the residual stress in the film and the substrate. In this study, 5 μ m thick TiN and TiC films were deposited on the spring steel substrates by multi-arc (M-A) and dynamic mixing (D-M) PVD methods. In the TiN films deposited by the M-A method, the compressive residual stress of $-5.5 \sim -4.0$ GPa was measured, and its absolute value decreased with increasing depositing temperature. Similarly the compressive residual stresses of -2.0 GPa and -7.2 GPa were measured in the TiN film deposited by the D-M method and TiC film deposited by the M-A method, respectively. In the substrate near the film/substrate interface, small compressive residual stress of $-25 \sim -10$ MPa was measured under the as-deposited condition. The residual stress change during the repeated bending stress was measured in the substrate and the film. In the substrate of TiN coated specimen, the residual stress increased in the early stage of repeated bending stress and saturated at the stress value of $-110 \sim -40$ MPa. The saturated stress increases with increasing applied stress. On the other hand, the residual stress did not change in the substrate of TiC coated specimen. In addition, the residual stress in the films did not change during the repeated bending stress in all the coated specimens.

Key words: TiN, TiC, Residual stress, X-ray diffraction, Multi-arc PVD method, Dynamic mixing method, Repeated bending process

1 緒 言

イオンプレーティング PVD 法は、通常では反応しにくい化合物やセラミックスの皮膜形成が可能であり、しかも、低温で行えるため成膜過程における熱影響を低減できるという利点がある。また、被覆膜は母材に対して優れた密着性を持っている。このため、セラミックス被覆材は耐熱性、高硬度さらに耐摩耗性が改善されること

から機械構造部材としての応用が期待されている。^{(1)~(5)} これまでに、CVD 法や PVD 法により TiN もしくは TiC を被覆した工具鋼または炭素鋼の疲労強度に関する研究が行われており、被覆もしくは被覆後二次処理を加えることによって疲労強度が向上するという報告がなされている。^{(6)~(10)} これは、皮膜の存在が疲労き裂の発生を遅らせるためであり、疲労き裂は皮膜よりも基板界面から発生する可能性が高いと考えられている。^{(8)~(10)}

前報⁽¹¹⁾では、イオンプレーティング法の一つであるマルチアーク方式 PVD 法によりばね鋼基板上に TiN 被覆をした試験片において、皮膜と基板界面層の X 線の残留応力測定の可能性を調査した。その結果、皮膜は試験片法線方向に [111] 方位が優先的に配向（以下 [111] 軸優先配向性と呼ぶ）しているが、結晶学的な方位関係を利用することにより皮膜の残留応力測定が可能であるこ

とが分かった。また、被覆したままの状態では基板の界面層近傍の残留応力測定が可能であった。

本研究では、被覆材に繰返し片振り曲げ負荷を与えた場合の皮膜および基板界面近傍の残留応力挙動について調査を行った。試験片としては、イオンプレーティング法の一つであるマルチアーク方式 PVD 法（以下 M-A 法と呼ぶ）と同じく PVD 法であるダイナミックミキシング法（以下 D-M 法と呼ぶ）により、ばね鋼基板上に TiN あるいは TiC 皮膜を成膜したものをを用いた。また、表面形態の変化についても SEM を用いて観察した。

2 実験方法

2.1 試験片

試験片の基板材料にはばね鋼 (SUP3) を用いた。基板は、Fig. 1 に示す形状に加工後試験片長手方向に研削仕上げを行った。基板の表面粗さは研削方向で $R_a = 0.05 \mu\text{m}$ 、研削に対し直角方向で $R_a = 0.25 \mu\text{m}$ であった。その後、真空炉中 873K で 2 時間の焼なましを行いひずみを除去した。この熱処理後の基板の初期残留応力値は約 ± 5 MPa 以内であった。

皮膜の形成は M-A 法と D-M 法により行った。M-A 法はイオンプレーティング法におけるアーク放電方式の一種である。⁽¹²⁾ また、D-M 法は基板表面に Ti を蒸着さ

† 原稿受理 平成 7 年 10 月 9 日 Received Oct. 9, 1995

* 正 会 員 新居浜工業高等専門学校材料工学科 〒792 新居浜市八雲町, Dept. of Mat. Eng., Niihama National College of Tech., Yagumo-cho, Niihama, 792

** 正 会 員 徳島大学工学部機械工学科 〒770 徳島市南常三島町, Dept. of Mech. Eng., Tokushima Univ., Minamijosanjima-cho, Tokushima, 770

せると同時に、イオンビームによって窒素イオンを注入し TiN を形成していく方法である。²⁾ M-A 法および D-M 法は成膜過程において Ti もしくは N イオンによる基板表面へのボンバードが生じる。その結果、基板の極表面層にはミキシング層と呼ばれる Ti もしくは N と基板材料との混在層が形成される。^{2), 12)} この 2 種類の成膜法による TiN および TiC 皮膜の成膜条件を Table I に示す。膜厚はすべての試験片で約 $5\mu\text{m}$ であった。また、M-A 法においては成膜中のイオンのまわりこみにより他の面にも約 $0.5\mu\text{m}$ 程度の TiN および TiC 層の皮膜形成が確認された。

次に、皮膜の表面形態について SEM により観察を行った。Fig. 2 (a)~(c) は M-A 法による TiN 皮膜、(d) は M-A 法による TiC 皮膜、さらに (e) は D-M 法による TiN 皮膜の表面形態を示す。これをみると、M-A 法による TiN 皮膜は成膜温度の上昇とともに表面のクレータおよび付着粒子 (Ti) の数が増えている。¹²⁾ 成膜後の試験片表面粗さは、研削方向では $R_a=0.35\sim0.76\mu\text{m}$ 、研削に対し直角方向で $R_a=0.50\sim0.80\mu\text{m}$ と、成膜温度の上昇とともに表面あらさが粗くなる傾向を示す。¹¹⁾ これは、M-A 法では成膜中のイオンボンバードにより発生する熱を利用して成膜温度を得ており、成膜温度の高い試験片ではボンバードのエネルギーが高くその影響で皮膜表面が粗くなったと考えられる。^{11), 12)} 他の 2 種類の皮膜については表面形態は非常に平滑な状態となっている。

また、すべての試験片には膜表面に平行な条痕がみられるが、これは基板作製時の研削痕に皮膜が堆積してできたものと考えられる。

2・2 X線応力測定

本研究で用いた X 線条件を Table II に示す。X 線による測定箇所は Fig. 1 に示した試験片の中央部であり、応力測定方向は試験片の長手方向である。

Table I. Conditions of TiN and TiC coatings.

Film	Name of specimen	Substrate	Film thickness (μm)	Depositing temperature (K)
TiN	I (M-A)	SUP3	5	523
	II (M-A)	SUP3	5	623
	III (M-A)	SUP3	5	823
TiC	IV (M-A)	SUP3	5	523
TiN	V (D-M)	SUP3	5	500

Fig. 1. Shape of specimen.

Table II. X-ray measuring conditions.

Material	TiN, TiC	SUP3
Characteristic X-ray	CuK α	CrK α
Tube voltage	35kVP	35kVP
Tube current	15mA	9mA
X-ray optics	Para-focusing	Parallel beam
Divergent angle	1°	0.5°
Receiving slit	0.6mm	0.5°
Scattering angle	1°	—
Sampling time	20 sec	4 sec
Filter	Ni	V
Diffraction for stress measurement (2θ)	TiN222(78°) TiC222(76°) TiN311(74°)	Fe211 (156°)
Irradiated area	$2\times6\text{mm}^2$	$2\times8\text{mm}^2$

(a) Specimen I :TiN(523K)

(b) Specimen II :TiN(623K)

(c) Specimen III :TiN(823K)

(d) Specimen IV :TiC(523K)

(e) Specimen V :TiN(500K), D-M method

10 μm

Fig. 2. Surface configuration on TiN and TiC films.

基板からは、被覆された状態においても十分な回折強度が得られることから、基板 (SUP3) の応力測定は皮膜を通して行った¹¹⁾。測定には平行ビーム法で ψ 一定の並傾法を採用し、特性 X 線には $\text{CrK}\alpha$ 線を使用した。測定回折線は 211 回折線 ($2\theta=156^\circ$) とし、応力算出には式 (1) による通常の $\sin^2\psi$ 法を適用した。

$$\sigma_\phi = \frac{E}{1+\nu} \cdot \frac{\partial \varepsilon(\psi)}{\partial \sin^2\psi} \quad (1)$$

X 線の弾性定数 ($E/(1+\nu)$)¹³⁾ には X 線応力測定標準で規定されている値を用いた。

TiN および TiC 皮膜の X 線応力測定には、集中ビーム法で ψ 一定の側傾法を採用し、特性 X 線には $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。

M-A 法における TiN および TiC 皮膜は $\{111\}$ 面が皮膜表面に平行となる $[111]$ 軸優先配向性を示し、前報で詳述したように、これら皮膜には通常の $\sin^2\psi$ 法が適用できない。ところで立方晶の場合 $\{111\}$ 面は互いに 70.5° で交差する¹⁴⁾。したがって、上記の配向膜の場合は前報と同様に $\phi_1=0^\circ$ および $\phi_2=70.5^\circ$ の結晶学的な特定 2 方向の格子面間隔 d を測定することにより次式から応力を算出した。

$$\sigma_\phi = \frac{E}{1+\nu} \cdot \frac{d_{\phi_1} - d_{\phi_2}}{d_{\phi_1}} \cdot \frac{1}{\sin^2\phi_1 - \sin^2\phi_2} \quad (2)$$

ここで ψ は膜表面法線と回折面法線とのなす角度である。

Fig. 3 は D-M 法による TiN 被覆材 (試験片 V) に $\text{CuK}\alpha$ 特性 X 線を用い、 $\theta-2\theta$ 法 (ψ 一定法) で $\psi=0^\circ$ の配置により得られた回折線図形を示す。TiN 皮膜からは 200 と 400 回折線が強く得られており、 $[100]$ 方位が基板表面法線方向に優先配向していると考えられるが、 $\{100\}$ 面は互いに 90° で交差するため h00 回折に式 (2) を適用することはできない。立方晶の場合、結晶学的に $\{311\}$ 面は $\{100\}$ 面に対して 25.2° と 72.5° の角度で互いに交差する¹⁴⁾。Fig. 4 は TiN 皮膜の 400 と 311 回折線の積分回折強度の ψ 角に対する変化を示す。なお、図における積分回折強度は各 ψ 角において通常の $\theta-2\theta$ 走査により測定した回折線図形から得たものである。Fig. 4 において、400 回折線からの積分強度は試験片表面法線方向から $\pm 10^\circ$ の範囲にのみ得られており、皮膜は強い $[100]$ 軸優先配向性を持つことが分かる。また、311 回折線のピークは ψ 角が 25° と 72° 付近に得られた。したがって、D-M 法による TiN 皮膜については上記の 2 つの特定 ψ 角における格子面間隔 d を測定し、式 (2) を用いて残留応力を算出した。

Table III は皮膜および基板の弾性定数と熱膨張係数を示す。X 線の弾性定数は回折面依存性を示すことが考えられる。しかし、TiN および TiC 皮膜の X 線の弾性定数は測定されていない。そのため、本研究では X 線の弾性定数として Table III に示した機械的に求められている弾性定数値を代用した。

2・3 繰返し曲げ負荷試験

繰返し曲げ負荷試験は片振り 4 点曲げ負荷とし、試験

Table III. Elastic properties and coefficient of thermal expansion of specimens.

Material	Young's modulus E (GPa)	Poisson's ratio ν	X-ray elastic constant $E/(1+\nu)$ (GPa)	Coefficient of thermal expansion ($10^{-6}/\text{K}$)	Ref.
TiN	250	0.19	—	9.5	15)
TiC	315	0.069	—	7.6	15)
SUP3	—	—	175	12.1	13), 15)

Fig. 3. X-ray diffraction pattern for TiN deposited specimen V : D-M method.

Fig. 4. Intensity distribution against ψ : specimen V : D-M method.

片は皮膜側から引張側になるように設置した。また、最大応力は 566, 509, 471 および 377MPa とし、曲げ負荷は繰返し周波数 10Hz の下で行った。

3 実験結果および考察

3・1 繰返し負荷による基板界面層の残留応力形成

繰返し曲げ負荷過程における試験片基板界面層の残留応力形成の様子を X 線回折法により観察した。試験片には皮膜のない基板焼なまし材と本研究において作成した全種類の被覆材を用いた。

前報によれば M-A 法による TiN 皮膜では、成膜温度 523~823K の試験片皮膜に約 $-5.5 \sim -4\text{GPa}$ の高い圧縮残留応力が存在し、圧縮残留応力値は成膜温度の上昇に伴って減少する傾向があった。加えて、本研究では、TiC 皮膜には約 -7.2GPa の高い圧縮残留応力が存在すること、さらに、D-M 法の TiN 皮膜には約 -2.0GPa の圧縮残留応力が存在することが確認された。

基板界面層の初期残留応力は、すべての試験片において圧縮応力であった。これは成膜時に基板表面層にミキシング層が形成されるためと考えられる。しかし、被覆された状態での基板側の初期残留応力値は約 -25MPa 以下であり、極めて小さい値であった¹¹⁾。この結果から、

本研究では繰返し曲げ負荷に伴う基板界面層の残留応力値の変化は初期残留応力値を差し引いて表した。

Fig. 5 は皮膜のない基板焼なまし材の繰返し負荷過程に伴う引張および圧縮側における表面残留応力値の変化を示す。引張負荷応力側では繰返し曲げ負荷過程のごく初期に圧縮残留応力が增大し、その後、飽和する傾向がみられる。この飽和残留応力値（繰返し数 1×10^5 の残留応力値をもってそれにあてる）は最大負荷応力の増大に伴い増加する傾向にある。また、圧縮負荷応力側では形成される残留応力の符号は逆になるが、その絶対値はほぼ同じ大きさであり、引張側とほぼ対称的な変化挙動をとる。

従来の研究では、繰返し曲げ負荷過程中的の未被覆材の残留応力は一旦極大値をとった後、減少する傾向がある¹⁶⁾。これは、曲げ負荷試験を両振り曲げで行っているため試験片内部では転位の複雑な往復運動が生じ、その結果、表面に extrusion および intrusion が発生し残留応力が緩和されるためと考えられている^{17), 18)}。一方、本研究では片振り曲げで負荷しているため、両振り曲げの場合のような複雑な転位の運動は生じない。そのため、応力緩和の原因となるような extrusion および intrusion が発生せず、残留応力は負荷応力に依存する値に飽和していくと考えられる。

Fig. 6 は M-A 法による TiN 被覆材の試験片 I（成膜温度 523K）の被覆された引張側（膜厚 $5 \mu\text{m}$ ）と裏面（膜厚約 $0.5 \mu\text{m}$ ）圧縮側における基板界面層の繰返し曲げ負荷過程中的の残留応力の変化を示す。図において引張側の飽和残留応力値は未被覆材の場合と同様に最大負荷応力の増大に伴い増加する傾向にあるが、飽和残留応力の絶対値は未被覆材の場合に比べて低くなっており、最大負荷応力の減少に伴い飽和残留応力値の減少率は増加している。

試験片 II（成膜温度 623K、皮膜の初期残留応力値 -4.0 GPa ）および試験片 III（823K、 -3.5 GPa ）の TiN 被覆材についても同様の実験を行ったところ、測定結果は上記の試験片 I（523K、 -5.5 GPa ）の場合とよく似た傾向を示し、飽和残留応力値も引張側、圧縮側において共にほぼ同じであった。

また、皮膜の違い、さらに成膜法の違いによる繰返し曲げ負荷過程中的における基板界面層の残留応力の形成挙動を併せて調べるために、M-A 法による TiC 被覆材の試験片 IV と D-M 法による TiN 被覆材の試験片 V を用いて同様に実験を行った。試験片 IV の結果を Fig. 7 に、試験片 V の結果を Fig. 8 に示す。M-A 法による TiC 被覆材では、曲げ負荷過程中的において基板界面層に残留応力はほとんど形成されなかった。一方、TiN 被覆材である試験片 V では、残留応力の変化挙動は試験片 I の場合と同様の傾向を示し、飽和残留応力値も Fig. 8 に示されるようにほぼ同じであった。

ところで、圧縮側では試験片 I、II、III および V のすべての試験片において引張側と逆符号の飽和残留応力が形成され、定性的には引張側とよく似た変化をする。し

Fig. 5. Change in residual stress in the surface layer ; uncoated specimen.

Fig. 6. Change in residual stress in the substrate for TiN; specimen I; M-A method.

Fig. 7. Change in residual stress in the substrate for TiC; specimen IV; M-A method.

Fig. 8. Change in residual stress in the substrate for TiN; specimen V; D-M method.

かし、その絶対値は圧縮側の方が小さくなる。これは、試験片表裏の膜厚差あるいは膜の有無に基づく基板界面の力学的挙動の差に起因すると考えられるが、詳細は不明であり今後の研究課題といえる。

これらの結果をもとに、全試験片のすべての負荷応力における引張側の基板界面層の飽和残留応力値を Fig. 9 に示す。図に示されるように基板界面層の残留応力形成は皮膜の存在により明らかに抑制されている。その減少率は、TiN 被覆材の場合、最大負荷応力が 566MPa のとき約 25% であるが、377MPa では約 50% となり、最大負荷応力が小さい領域でより減少する傾向がある。また、TiN 被覆材においては繰返し曲げ負荷に伴う基板界面層の残留応力形成には皮膜中の残留応力の差および成膜法の違いによる顕著な差は現れなかった。以上のことから TiN 被覆材においては基板界面層の残留応力形成に対して M-A 法と D-M 法における成膜法の違い、また、皮膜の配向性および残留応力などの皮膜特性はあまり関係がないといえる。

一方、Fig. 9 に示されるように TiC 被覆材ではその繰返し曲げ負荷過程において基板界面層の X 線の残留応力の形成が非常に少ないことが特徴である。飽和残留応力値は、最大の負荷応力 566MPa の場合でも引張側で約 -25MPa であり、最大負荷応力が小さい場合には残留応力はほとんど形成されていない。

繰返し曲げ負荷による残留応力の形成は、表面近傍の結晶が繰返し負荷を受け、それによって微小塑性変形が蓄積されることに起因する。したがって、飽和残留応力値の減少は基板界面層の微小塑性変形が抑制されることに起因すると考えられる。塩沢らは、表面皮膜が基板界面近傍の刃状転位に及ぼす力を TiN あるいは TiC 皮膜と炭素鋼基板の組み合わせに対し、D. Weeks²⁰⁾らの方法を用いて計算している。Fig. 10 は、厚さ h の皮膜が形成された基板表面から距離 c の位置に表面に対して平行に横たわる刃状転位に関する結果であり、正は反発力、負は引力を表している。これをみると、基板界面近傍の刃状転位には皮膜の存在により反発力が働くことが分かる。この反発力により転位が界面層に近づくことが抑制され、その結果、基板界面層の微小塑性変形の拘束が生じて残留応力値が減少すると考えられる。

また、TiN 皮膜と TiC 皮膜を比較すると、反発力の値、反発力の作用する領域とも横弾性係数の大きい TiC 皮膜の方が大きい。したがって、TiC 被覆材の方が TiN 被覆材の場合よりも基板界面層での転位の移動が拘束されるため、より塑性変形が生じにくいことになる。その結果として、TiC 被覆材では TiN 被覆材よりも残留応力形成が抑制されたと理解できる。すなわち、弾性係数の大きい皮膜の存在そのものが疲労被害の原因となる微小塑性変形を妨げ、被覆材料の疲労強度あるいは疲労寿命を増大させるのではないかと理解される。

3・2 皮膜の残留応力および表面形状の変化

Fig. 11 は繰返し曲げ負荷過程中的 TiN および TiC 皮膜の残留応力値の変化をまとめたものである。種々の負

Fig. 9. Change in saturated residual stress in the substrate of all specimens for coated side.

Fig. 10. Force on edge dislocation versus position with respect to surface layer¹⁹⁾.

Fig. 11. Change in residual stress in TiN and TiC films during repeated bending loading process.

荷応力による曲げ負荷試験について、皮膜中の残留応力値に測定精度を超える変化はなかった。また、同時に行った皮膜表面の SEM 観察でも曲げ負荷過程になら変化は認められなかった。

実験前には薄い皮膜中の残留応力が繰返し曲げ負荷過程に変化するのではないかと予想したが、今回用いた平板試験片では何の変化もなく、皮膜の残留応力値の変化や表面形態を調べることによって繰返し曲げ負荷による皮膜の初期被害を検出することは不可能であった。

4 結 言

(1) M-A 法による TiN および TiC 皮膜が [111] 軸優先配向性を持つのに対し、D-M 法による TiN 皮膜は非常に強い [100] 軸優先配向性を持つ。CuK α 線によ

て、前者の場合 222 回折線、後者の場合 311 回折線を用いて X 線の残留応力の測定が可能である。

(2) 繰返し曲げ負荷過程中に皮膜の残留応力値はほとんど変化がないのに対し、引張りの変動負荷がかかった基板界面層では曲げ負荷の初期に圧縮残留応力が増大し、負荷応力に依存した圧縮残留応力値に飽和する。

(3) 上記の飽和応力値は皮膜の存在により、特に低い最大負荷応力のときに減少する。また、TiN 被覆材では皮膜中の残留応力値の違い、さらに M-A 法と D-M 法による成膜法の違いによる基板の飽和応力値の違いはない。一方、TiC 被覆材では繰返し曲げ負荷過程において基板の残留応力形成はわずかであった。これらの事実は皮膜の存在が基板内の転位の形成あるいは移動に対する障害になっているとの解釈で理解できる。

(4) 本研究で用いたすべての試験片の繰返し曲げ負荷過程において皮膜の残留応力値および表面形態にはなんら変化は認められなかった。

最後に、本研究の遂行にあたり、(財)徳島県地域産業技術開発研究機構から補助を得た。また、試験片の作成に関して日新電機(株)の窪島隆一郎氏に協力をいただいた。ここに深く感謝の意を表します。

(平成 6 年 7 月 22 日 日本材料学会第 30 回 X 線材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 精密工学会 表面改質に関する調査研究分科会編, “表面改質技術 ドライブプロセスとその応用”, 2 章 (1978) 日刊工業新聞社。
- 2) 吉田清太, 難波 進, 岩木正哉, “イオン注入表面改質技術”, 1 章 (1987) サイエンスフォーラム。
- 3) 表面技術協会編 “PVD-CVD 皮膜の基礎と応用”, 第 1 編 (1994) 槇書店。
- 4) A. Erdemir and C. C. Cheng, J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 439 (1991).
- 5) 江原隆一郎, 尾土平俊彦, 和田哲義, 日本金属学会会報, **26**, 876 (1987)。
- 6) 村上理一, 盛川康弘, 森本康史, 米田理史, 勝村宗英, 材料, **43**, 847 (1994)。
- 7) 塩沢和章, 大島誠司, 材料, **39**, 958 (1990)。
- 8) 塩沢和章, 大島誠司, 材料, **39**, 927 (1990)。
- 9) 橋本宗到, 長嶋晋一, 白鳥正樹, 材料, **39**, 150 (1990)。
- 10) 橋本宗到, 白鳥正樹, 長嶋晋一, 斎藤和宏, 藤原敦洋, 材料, **39**, 596 (1990)。
- 11) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 材料, **44**, 1121 (1995)。
- 12) 日新電機, 日新電機技報, **32**, 56 (1987)。
- 13) 日本材料学会 X 線材料強度部門委員会編, “X 線応力測定法標準”, p.10 (1982)。
- 14) 松村源太郎訳, “新版カリティ X 線回折要論”, p.69 (1987) アグネ。
- 15) 日本金属学会編, “金属データブック”, p.275 (1993) 丸善。
- 16) 平 修二, 本田和男, 阿部武治, 日本機械学会論文集, **31**, 39 (1965)。
- 17) D. マックリーン著, “金属の機械的性質”, p.170 (1967) 共立出版。
- 18) 平 修二, 本田和男, 松木健次, 日本機械学会論文集, **28**, 1335 (1962)。
- 19) 塩沢和章, 大島誠司, 材料, **39**, 931 (1990)。
- 20) D. Weeks, J. Dunders and M. Stippes, Int. J. Engng. Sci., **6**, 365 (1968)。