ランダム配向不連続炭素繊維強化ガラス基複合材料の破壊メカニズム†

武田 展雄* 黄木 景二**
P. G. Karandikar*** K. M. Prewo****

Fracture Mechanism in Randomly Oriented Discontinuous Carbon Fiber Reinforced Borosilicate Glass Matrix Composites

by

Nobuo TAKEDA*, Keiji OGI**, Prashant G. KARANDIKAR***
and Karl M. PREWO****

Fracture mechanisms in randomly oriented discontinuous carbon fiber reinforced borosilicate glass matrix composites are experimentally characterized. Two types of composite specimens with identical constituents but different microstructure were produced. The first type shows the three-stage behavior in the tensile stress-strain curve. In the second type which has the initial cracks, the stress-strain response is almost linear, but the initial Young's modulus is lower than that of the first type. Monotonic and static cyclic tensile and four point bend tests are conducted on those two specimens to measure the microcrack density, Young's modulus and Poisson's ratio as a function of applied strain. The experimentally determined crack density is used to estimate the interfacial shear stress. In the bend tests, evolution of microcracking on the tensile surface and through the thickness has been studied. Acoustic emission (AE) during the tests is monitored to understand the fracture mechanisms. It is proved that the difference in fracture mode between the two specimens is due to the difference in microstructure and the presence of initial defects. The AE behavior shows good correlation with the evolution of microcracking and can explain the fracture processes. Young's modulus can be a damage parameter to estimate the microcrack density. Microcracking during the flexural tests begins on the tensile surface and the cracks progress gradually towards the neutral axis.

Key words: Discontinuous fiber, Glass matrix composite, Fracture mechanism, Matrix cracking, Acoustic emission

1 緒 言

繊維強化セラミックス、または繊維強化耐熱ガラスは、マトリックス単体と比べて高い機械的強度とじん性が得られるため、ジェットエンジンや発電機用ガスタービンの耐熱材料として注目されている。これら複合材料の信頼性向上のためには、破壊プロセスと破壊メカニズムの理解が不可欠であり、これまでに様々な研究がなされている。¹⁾特に、繊維強化セラミックス(ガラス)の破壊プロセスに関する非破壊的な研究としては、レプリカ法、^{2), 3)}顕微鏡を用いたその場観察、^{4)~7)}アコースティック・エミッション (Acoustic Emission; AE) 測定^{8), 9)}などが行われている。

以上は主に一方向繊維強化セラミックスに関する研究であるが、一方、ランダム配向不連続炭素繊維強化ガラス基複合材料 (Carbon Fiber/Borosilicate Glass; CF/BSG) が高柔軟性、高じん性を持つことが Prewo¹⁰⁾により示されている。このような高じん化はマトリックスき裂と繊維マトリックス界面のはく離・摩擦によると考えられ、AE 測定と超音波顕微鏡その場観察による微視的破壊メカニズムのモデリング^{11)~13)}がなされている。

しかしながら、機械的特性の変化、および AE 特性と破壊プロセスの関係が十分に明らかにされていない。

そこで本研究では、成形条件の違う二つの CF/BSG 試験片について、単調引張、準静的負荷/除荷、および四点曲げ試験を行い、機械的特性と破壊メカニズムを調べた。単調引張試験において応力-ひずみ曲線(ヤング率とポアソン比)と AE データ(累積 AE 事象数、振幅分布)を取得した。準静的負荷/除荷試験では、負荷を中断して損傷のレプリカをとった後、除荷を行い、き裂密度、および除荷ヤング率を求めた。き裂密度から界面せん断応力を計算し、破壊プロセスの違いを検討した。一方、四点曲げ試験において、単調負荷中の AE データを取得し、別の試験片で負荷途中の引張側表面と側面のレプリカをとり損傷進展の様子を調べた。以上の実験から、CF/BSG の微視構造と機械的特性の関係、および応力-ひずみ線図・AE 特性と破壊プロセスの関係を明らかにするとともに、ヤング率・ポアソン比の損傷パラメータとしての有意性を検討した。

2 実験方法

2.1 材料

† 原稿受理 平成 9 年 8 月 18 日 Received Aug. 18, 1997

* 正 会 員 東京大学国際・産学共同研究センター 〒153-8904 東京都目黒区駒場, Center for Collaborative Res., The Univ. Tokyo, Meguro-ku, Tokyo, 153-8904

** 正 会 員 九州大学応用力学研究所 〒816-8580 春日市春日公園, Res. Inst. for Applied Mech., Kyushu Univ., Kasuga-koen, Kasuga, 816-8580

*** デラウェア大学, Univ. of Delaware, Newark, DE 19716, USA

**** ユナイテッド・テクノロジー・リサーチセンター, United Tech. Res. Center, East Hartford, CN 06108, USA

強化材として面内ランダム配向した不連続炭素繊維（長さ 19 mm, 直径約 8 μm ）から成るシートを用い、ボロシリケートガラス粉末のスラリー中を通した後、乾燥後、積層する。次に、圧力 6.9 MPa, 温度 1200°C 以上の条件でホットプレスを施し、150 mm $\times$ 150 mm $\times$ 2 ~ 8 mm の複合材料板を作製した。繊維は 2 次元ランダムに配向しており、多少の繊維の束は見られるが、ほぼ分離されている。繊維体積含有率は 30 ~ 35 %, 空孔体積率は 1 ~ 3% である。成形温度の異なる二種類の CF/BSG 複合材料板 (Plate 634, Plate 611) を作製した。Fig. 1 に二種類の複合材料板の微視構造の電子顕微鏡写真を示す。Plate 634 には多少の空孔が見られるが、き裂は存在しない。Plate 611 は成形温度が Plate 634 より高いため、微小なマトリックスき裂がランダムに存在する。Table I に複合材料 (Plate 634) と構成材料の材料定数を示す。複合材料のヤング率はマトリックス単体のそれより小さい。

Fig. 1. Microstructure of randomly oriented discontinuous carbon fiber reinforced glass matrix composites for the (a) Plate 634 and (b) Plate 611.

Table I. Properties of a composite (Plate 634) and constituent materials.

	Elastic modulus, GPa	Density, g/cm ³	Thermal expansion, 10 ⁻⁶ /K	Thermal conductivity, W/m $\cdot$ K	Specific heat, J/kg $\cdot$ K
Composite in plane	52	2.09	1.7	>1.04	752
normal to plane	28		4.2	1.04	
Borosilicate	63	2.23	3.25	-	780
Carbon fiber axial	234	1.76	-0.5	-	670
radial	-		20	-	

2.2 負荷試験と AE 測定

単調引張、準静的負荷/除荷、および四点曲げ試験はインストロン万能試験機を用いて、クロスヘッドスピード 0.1 mm/min. で行った。単調引張、準静的負荷/除荷試験には 150 mm $\times$ 10 mm $\times$ 3 mm または 150 mm $\times$ 10 mm $\times$ 5 mm, 四点曲げ試験には 75 mm $\times$ 5 mm $\times$ 3 mm の大きさの試験片を用いた。四点曲げ試験の外スパンは 60 mm, 内スパンは 20 mm とした。損傷のレプリカをとるために、試験片の片方の表面と側面を研磨した。引張試験片の両端にはガラス/エポキシのタブ（長さ 45 mm, テーパー 20°）を接着した。ひずみゲージ（ゲージ長さ 5 mm）により、引張試験片の縦方向・横方向のひずみ、および四点曲げ試験片の引張面・圧縮面の長手方向ひずみを測定した。引張、および四点曲げ試験片のゲージ部両端に AE センサー（PAC pico）を接着し、PAC3000/3104 システムを用いて AE 測定を行い、試験終了後に解析を行った (Fig. 2)。プリアンプ、メインアンプのゲインはそれぞれ 40 dB, 20 dB, しきい値は 0.1 V, デッドタイムは 0 μsec を選んだ。二つのセンサー間（引張試験：40 mm, 曲げ試験：60 mm）以外から発生した AE, およびノイズはフィルタリングにより除去した。

単調引張試験では、応力 - ひずみ線図からヤング率とポアソン比を計算するとともに、累積 AE 事象数、振幅分布を求めた。準静的負荷/除荷試験では、いくつかの荷重段階で負荷を中断して損傷のレプリカをとった後、完全除荷と再負荷を行った。レプリカはアセテートフィル

Fig. 2. Data acquisition system for stress-strain and acoustic emission measurements.

Fig. 3. Crack density calculation method.

ムに溶剤(酢酸メチル)をつけ、試験片表面に押しつけることにより作製した。き裂密度は Fig. 3 に示すように単位長さあたりに発生する試験片厚さ方向に貫通するき裂の個数で定義した。ただし、貫通していないき裂は t_i/t 個と数えた。また、除荷ヤング率を計算し、き裂密度との相関を調べた。四点曲げ試験でも引張試験と同様にし、単調負荷中の応力—ひずみ線図、および AE データを取得した。別の四点曲げ試験片では、負荷途中の引張側表面と側面のレプリカをとり損傷進展の様子を調べた。

3 実験結果

3.1 引張試験

Fig. 4 に Plate 634, 611 の引張応力—縦ひずみ、および引張応力—横ひずみ線図を示す。Plate 634 試験片では、応力—ひずみ曲線が次の 3 つの領域に分けられる。(I) 初期変形領域 (0~0.12%), (II) 擬降伏領域 (0.12~0.3%), (III) 最終変形領域 (0.3%~)。領域 I の線形部分のヤング率は 44.6 GPa である。縦ひずみが 0.08% を越えると応力—ひずみ曲線に非線形が現れる。領域 II では、応力がほぼ一定のまま縦ひずみと横ひずみが増大するため、曲線の傾きが減少する。縦ひずみが 0.3% に達すると(領域 III)再び傾きが上昇し始め、ほぼ線形の応力—ひずみ曲線(ヤング率 16.9 GPa)が得られる。一方 Plate 611 試験片では、顕著な屈曲点が見られず、曲線の傾きが連続的に減少している。初期ヤング率は 35.1 GPa、最終ヤング率は 20.3 GPa である。

Fig. 5, Fig. 6 にそれぞれ Plate 634, Plate 611 試験片の側面の損傷進展のレプリカ写真を示す。Plate 634 において応力とひずみの組み合わせの値が Fig. 4 と正確に

一致しないのは、負荷/除荷の影響により応力—ひずみ曲線が Fig. 4 と比べて右側にシフトするためである。負荷レベルの増大に伴い、マトリックスき裂密度は増大する (Fig. 7)。繊維はランダムに配向されているが、マト

Fig. 5. Evolution of microcracking on the edge of the Plate 634 specimen at strain (stress, MPa) level (a) 0.15% (50.3) and (b) 0.76% (121.7).

Fig. 6. Evolution of microcracking on the edge of the Plate 611 specimen at strain (stress, MPa) level (a) 0.27% (71.5) and (b) 0.47% (112.2).

Fig. 4. Stress-(a) longitudinal, (b) transverse strain curves for the Plate 634 and Plate 611 specimens.

Fig. 7. Crack density as a function of longitudinal strain for the Plate 634 and Plate 611 specimens under the tensile tests.

リックスき裂は荷重方向に対して横方向にしか発生しない。二種類の試験片では、き裂の様相と進展挙動が異なっている。すなわち、Plate 634 では、き裂は直線的で繊維/マトリックス界面を通るものは少ないが、Plate 611 では、き裂はジグザグであり、成形による初期き裂と界面を結合するように進展している。また、Plate 634 ではき裂密度が領域Ⅱにおいて急激に増加するのに対して、Plate 611 では徐々に増加している。両試験片ともに表面におけるき裂密度が側面より少し高い。これは表面に発生したき裂のうち、10%程度が試験片幅全体にわたっていないためである。

Fig. 8 に単調引張試験中の各負荷段階における AE 振幅分布を示す。Plate 634 の場合、40-60 MPa の応力範囲において 60-80 dB の中振幅 AE が発生しているが、60-80 MPa では少量の中振幅 AE しかみられない。100-120 MPa の範囲では、70-90 dB の高振幅 AE が数多く見られる。一方、Plate 611 の場合、40-60 MPa、60-80 MPa とともに 45-60 dB の低振幅 AE が発生しているが、120-140 MPa では 45-90 dB の広い振幅範囲の AE が発生している。Fig. 9 に累積 AE 事象数の変化を示す。AE 発生の開

Fig. 8. Variation of AE amplitude distribution for the (a) Plate 634 and (b) Plate 611 specimens under the tensile tests.

Fig. 9. Cumulative AE events as a function of longitudinal strain for the Plate 634 and Plate 611 specimens under the tensile tests.

始点のひずみは、Plate 634 では 0.067 % (応力 29.6 MPa) であるのに対し、Plate 611 では 0.13 % (37.6 MPa) であり Plate 634 より高い。また Plate 634 では AE 発生開始後、事象数が増加するが、0.2-0.4 % のひずみ範囲で増加率が一旦低下した後、再び急激な増加を示す。一方、Plate 611 では、AE 発生から破断まで AE 事象数の増加率はほぼ一定である。

準静的負荷/除荷試験の応力-ひずみ線図では、き裂の発生した高応力において顕著なヒステリシスがみられた。従って、除荷曲線の初めの部分と終わりの部分をそれぞれ初期除荷、最終除荷と呼ぶことにし、初期除荷、最終除荷のヤング率を計算した。Fig. 10 に Plate 634、611 試験片の除荷ヤング率の変化を示す。両試験片ともに、縦ひずみ 0.1 % 以上で除荷ヤング率の減少が見られる。初期除荷ヤング率、最終除荷ヤング率の飽和値は、Plate 634 ではそれぞれ 28 GPa、17 GPa、Plate 611 ではそれぞれ 28 GPa、25 GPa である。Fig. 7、Fig. 10 を用いて除荷ヤング率の低下量をき裂密度に対してプロットしたものを Fig. 11 に示す。実線は初期除荷ヤング率の最小二乗近似直線である。Fig. 12 に単調引張試験 (Fig. 4) から得られたポアソン比-縦ひずみ線図を示す。Plate 634 では初期ポアソン比が 0.2 であり、少し増加した後、急激に減少して、最終値 0.13 に落ちつくが、Plate 611 では、初期ポアソン比 0.15 のまま変化しない。

Fig. 10. Variation of unloading Young's modulus for the Plate 634 and Plate 611 specimens as a function of applied strain.

Fig. 11. Decrease in unloading Young's modulus against microcrack density for the Plate 634 specimens.

Fig. 12. Variation of Poisson's ratio as a function of applied strain for the Plate 634 and Plate 611 specimens under the tensile tests.

3・2 四点曲げ試験

Fig. 13 に Plate 634, 611 の四点曲げ試験における引張面と圧縮面の応力—ひずみ応答を示す。応力はき裂によるヤング率の変化を考慮せずに弾性は理論を用いて計算した。Plate 634, 611 の引張および圧縮面の初期ヤング率は 42~45 GPa である。Plate 634, 611 とともに圧縮面の応力—ひずみ線図は 0.1 % 付近で屈曲し、ヤング率が低下している。Plate 611 の引張面の応力—ひずみ線図は引張試験と同様に連続的にヤング率が低下しているが、Plate 634 の引張面の応力—ひずみ線図は領域Ⅱのヤング率が引張試験のものとは比べて高い。

曲げ試験片断面のき裂進展の様子、および、き裂の引張面からの長さをそれぞれ Fig. 14, Fig. 15 に示す。応力の増加に伴い、き裂数、き裂長さともに増加する。破断近くの応力では、多くのき裂が中立軸まで進展する。Fig. 16 に累積 AE 事象数の変化を示す。引張試験の場合 (Fig. 9) と異なり、Plate 634 では、AE 事象数の増加率が低下する領域が見られず、Plate 611 の AE 事象数は Plate 634 より多い。破断前の AE の急激な増加は、圧縮側荷重点の下での層間はく離に対応している。

Fig. 13. Tensile and compressive stress-strain curves of the four-point bend tests for the Plate 634 and 611 specimens. Absolute values are used in the compressive curves.

Fig. 14. Progression of matrix cracking from the tensile (bottom) to the compressive side under the four-point bend tests of Plate 634 at strain (stress, MPa) (a) 0.30% (85), (b) 0.63% (149) and (c) 0.97% (228).

Fig. 15. Normalized crack length from the tensile surface during the four-point bend tests of Plate 634 at strain (stress, MPa) (a) 0.30% (85), (b) 0.63% (149) and (c) 0.97% (228).

Fig. 16. Change in cumulative AE events against tensile strain for the Plate 634 and 611 specimens under the four-point bend tests.

4 考 察

4・1 微視構造と材料特性

本研究の材料では繊維長 (19 mm) が臨界繊維長 (2 mm 程度) と比べて十分に長いので、力学的には 2 次元ランダム連続繊維強化複合材料と等価であるとみなして議論する。

炭素繊維の軸方向の熱膨張率は負であり、マトリックスの熱膨張率とのミスマッチが大きい。それ故、繊維方向にはマトリックスに引張の熱残留応力が発生する。Plate 611 では Plate 634 より成形温度と成形圧力が高いため、空孔が見られないかわりに、初期き裂がランダムな方向に発生している (Fig. 1)。このため Plate 634 と比べて Plate 611 の方が初期ヤング率が低い。また半径方向には繊維の方が熱膨張率が大きい (Table I) ため、冷却プロセス時に繊維が縮み、界面がはく離していることが予想される。2 次元ランダム繊維強化複合材料に対するヤング率は次式で表される。¹⁰⁾

$$E_c = \frac{3}{8} E_L + \frac{5}{8} E_T \quad (1)$$

ここで、 E_L 、 E_T は一方向板の繊維方向、横方向の弾性率である。複合則より得られる $E_L = 123 \text{ GPa}$ 、 $E_T = 85 \text{ GPa}$ を式 (1) に代入すると、 $E_c = 99 \text{ GPa}$ が得られる。しかし、実測値は Plate 634 で 43 GPa であり、予測値よりかなり小さい。これは界面のはく離によるものと考えられ、界面のはく離を考慮した修正複合則¹³⁾が必要である。界面が接着されていない 2 次元ランダム強化複合材料の界面せん断応力は次式より計算される。^{14), 15)}

$$\tau = \frac{\pi}{2} \frac{1 - V_f}{V_f} \frac{\sigma_{mu} r}{2S} \quad (2)$$

ここで、 V_f 、 σ_{mu} 、 r 、 S はそれぞれ繊維体積含有率、マトリックスの強度、繊維半径、き裂間隔である。領域 II の初めのひずみをマトリックスの平均破断ひずみと仮定して $\sigma_{mu} = 75.6 \text{ MPa}$ ($\epsilon_{mu} = 0.12\%$) とし、 $V_f = 0.3$ 、 $r = 4 \mu\text{m}$ 、および実験値 $S = 172 \mu\text{m}$ を式 (2) に代入すると、 $\tau = 3.2 \text{ MPa}$ が得られる。このように界面せん断応力が非常に小さいことがヤング率の低さと次節で述べるき裂進展挙動に影響する。

4・2 き裂進展挙動

引張試験 (Fig. 4)、および四点曲げ試験 (Fig. 13) の引張応力-ひずみ応答はマトリックスき裂の発生により説明される。Plate 634 の場合、領域 I においてヤング率、ポアソン比ともに一定でき裂、AE ともに発生しない。領域 II で見られるひずみ増加は試験片幅全体にわたる多重き裂の発生による。この際のひずみ増分は次式で表される。^{14), 15)}

$$\Delta \epsilon_c = \frac{E_m (1 - V_f)}{2kE_f V_f} \epsilon_{mu} \quad (3)$$

ここで E_f 、 E_m はそれぞれ繊維、マトリックスのヤング率、 k の値は 2 次元ランダム配向の場合、約 0.25 である。¹⁶⁾ 式 (3) に値を代入すると $\Delta \epsilon_c = 0.15\%$ が得られ、ほぼ実験値と一致する。領域 III では一定のヤング率で破断まで変形するがき裂密度がほぼ飽和している (Fig. 7)。一方、Plate 611 の場合、ランダムに分布する初期き裂が繊維/マトリックス界面と結合しながら進展するため、ヤング率が徐々に減少していく。このことは Plate 634 ではマトリックスき裂がほぼ直線であるのに対して、Plate 611 ではき裂の進展経路がジグザグとなること (Fig. 5, Fig. 6) に対応している。

一方、四点曲げ試験の圧縮応力-ひずみ線図 (Fig. 13) は Plate 634、611 ともにき裂の発生がないためほぼ線形である。Plate 611 の初期圧縮ヤング率 (45 GPa) は引張試験片のヤング率 (35 GPa) より高いが、これは圧縮により、初期き裂や界面のはく離が閉じたためと考えられる。

また、AE 特性も損傷進展挙動と相関が見られる。引張試験における累積 AE 事象数の変化 (Fig. 9) を比べると、Plate 611 では初期き裂の結合・進展に伴い、単調に増加するのに対し、Plate 634 ではき裂の飽和によって一旦 AE 事象数の増加率が低下する。Plate 634 の場合、領域 II で幅全体にわたるき裂の発生に相当する中振幅 AE が発生するが、Plate 611 の場合、き裂の結合・進展に相当する低振幅 AE が発生する。両試験片ともに破断前は繊維の引き抜き、破断に相当する高振幅 AE が発生している (Fig. 8)。一方、曲げ試験における AE は Plate 634、611 ともに連続的に増加しており (Fig. 16)、これは引張面から中立軸に向かって徐々にき裂が進展していること (Fig. 14, Fig. 15) を表している。

4・3 ヤング率・ポアソン比と損傷

除荷ヤング率はき裂密度とほぼ線形の相関関係にある (Fig. 11)。Plate 634 と Plate 611 の初期ヤング率の差 (9.5 GPa) がすべて成形による初期き裂によるものであると仮定すると、初期除荷ヤング率のプロットより、Plate 611 の初期き裂密度が $3.1 / \text{mm}$ と計算される。従って、引張荷重による Plate 611 のき裂の約半分は新しく発生したものである。Plate 634 の最終除荷ヤング率の飽和値を除いて、初期、最終除荷ヤング率の飽和値は単調引張応力-ひずみ線図の最終ヤング率より高い。これは界面における摩擦の影響が考えられる。一方、ポアソン比とき裂密度との相関関係は必ずしも明確ではない。Plate 634 ではき裂の増加に伴い、ポアソン比が少し増加した後、減少するが、Plate 611 ではき裂に対して敏感に反応しない (Fig. 12)。従って、初期除荷ヤング率は損傷のパラメータとして用いることができるが、ポアソン比は適当ではない。

5 結 言

二種類の CF/BSG の微視構造と機械的特性の関係、応力-ひずみ線図・AE 特性と破壊メカニズムの関係を実験的に調べた。複合材料の微視構造、初期き裂から機械的特性が説明できる。応力-ひずみ線図と AE 特性 (累積事象数、振幅分布) はき裂の様相・進展挙動と大きな相関がある。ヤング率はポアソン比と比べて、き裂密度を評価するよりよい損傷パラメータとなりうる。

参 考 文 献

- 1) A. G. Evans and F. W. Zok, J. Mater. Sci., **29**, 3857 (1994).
- 2) S. -W. Wang and A. Parvizi-Majidi, J. Mater. Sci., **27**, 5483 (1992).
- 3) P. G. Karandikar and T. -W. Chou, Comp. Sci. Tech., **46**, 253 (1993).
- 4) D. S. Beyerle, S. M. Spearing, F. W. Zok and A. G. Evans, J.

- Am. Ceram. Soc., **75**, 2719 (1992).
- 5) D. S. Beyerle, S. M. Spearing and A. G. Evans, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 3321 (1992).
- 6) I. M. Daniel, G. Anastassopoulos and J. -W. Lee, Comp. Sci. Tech., **46**, 105 (1993).
- 7) A. Dalmaz, P. Reynaoud, D. Rouby and G. Fantozzi, J. Mater. Sci., **31**, 4213 (1996).
- 8) S. M. Bleay, B. Harris, V. D. Scott, R. G. Cooke and F. A. Habib, J. Mater. Sci., **31**, 5933 (1996).
- 9) H. Tsuda, J. Takahashi, K. Kemmochi and R. Hayashi, J. Am. Ceram. Soc., **79**, 2293 (1996).
- 10) K. M. Prewo, J. Mater. Sci., **17**, 3549 (1982).
- 11) N. Takeda, O. Chen, T. Kishi, W. K. Tredway and K. M. Prewo, Engng. Fract. Mech., **40**, 791 (1991).
- 12) N. Takeda, C. Miyasaka and K. Nakata, Nondestr. Test. Eval., **8**, 813 (1992).
- 13) K. Ogi, N. Takeda and K. M. Prewo, J. Mater. Sci., **32**, 6153 (1997).
- 14) J. Aveston, R. A. Mercer and J. M. Sillwood, National Physical Laboratory, Report SI-90-11-98 (1975).
- 15) J. Aveston and A. Kelly, J. Mater. Sci., **8**, 352 (1973).
- 16) V. Laws, J. Phys. D, **4**, 1737 (1971).