リン化合物による天然黒鉛の酸化抑制

土肥 禎*・浅野 満**
鈎 三郎**

(昭和44年4月3日受理)

Inhibiting Effects of Phosphorus Compounds on Oxidation of Natural Graphite

by

Tadashi Dohi

Nippon Graphite Industries, LTD., Otsu, Shiga
and

Mitsuru Asano and Saburo Magari

Engineering Research Institute, Kyoto University, Uji, Kyoto

The inhibiting effects of phosphorus additives on oxidation of pelletized and powdered natural graphite in air were studied. The additives which contained no metal element were found to inhibit oxidation of natural graphite effectively, irrespective of their chemical forms, while the additives which contained metal elements showed a different dependence upon the species of metal element and upon the molar ratio of metal element to phosphorus. It was found that the additions of Li and Na were more effective to inhibit oxidation in air at higher temperature.

The activation energy for oxidation of natural graphite in air was also measured. The measured values were in accordance with the inhibiting actions.

The ignition temperature of natural graphite with additives was described briefly.

1. 緒 言

黒鉛の優れた高温特性をさらに発展させるには酸化抑制または酸化防止について詳細に調べる必要がある。黒鉛の高温酸化特性については数多くの研究¹⁻⁸⁾が報告されているが、黒鉛の酸化抑制についてはF.K.Earp⁴⁾、J.F.Raskaszewski⁵⁾、E.A.Heintz⁶⁾、G.J.Nebel⁷⁾およびP.A.H.Tee⁸⁾などが人造黒鉛あるいは炭素の高温酸化特性の研究の一部として、リン、ホウ素およびそれらの特定の化合物などがその酸化を抑制することを報告しており、またR.W.Mckelvy⁹⁾およびA.B.McIntosh¹⁰⁾が人造黒鉛をリン酸で処理した場合の酸化抑制効果の持続性について報告しているが天然黒鉛に対するそれらの酸化抑制効果については総合的に検討されていない。それゆえ著者らは人造黒鉛に対して酸化抑

* 日本黒鉛工業(株)

** 京都大学工学研究所

*** MCP(日本黒鉛工業製): マダカスカル産リン状黒鉛、粒度200メッシュ以下、灰分1%以下

制効果のあるリンおよびリン化合物に着目し、天然黒鉛に対するそれらの酸化抑制効果についてリンの化学形、リンの化合物に含まれる金属元素の種類、金属元素とリンとのモル比の影響など広範な検討を加えたのでそれらの結果について報告する。

2. 実験 法

2.1 試料および試料の調製法

本実験には下記のようにして調製した粉末状の試料とペレット状の試料との二種類を用いた。まず粉末状の試料は天然黒鉛***にリンおよび種々のリン化合物(試薬1級または特級)を P_2O_5 換算0.05モル%加え、メノー乳鉢に入れ、エタノール(試薬1級)中で十分に混合したのち100°Cで乾燥したものをを用いた。つぎにペレット状の試料は混合、乾燥後の粉末0.5grを直径1.04cmの円筒金型に入れ3000kg/cm²の圧力で成形したものをを用いた。なおペレット状試料ではペレットの大きさを変えて下記の方法により酸化減量を調べたところそれは見掛けの表面積に比例することがわかったので、ペレット

の大きさは上記のものに統一して実験を行なった。

2.2 実験装置および実験操作

ペレット状試料の酸化減量実験は上方が開放されたたて型シリコニット電気炉を用い、その内側にコランダム質のるつばを入れ、炉内の温度分布を均一にして同時に4個ずつの試料を実験した。またリンおよびリン化合物を添加したペレット状試料の大气中における空気酸化減量はつぎのごとき方法で求めた。まず前記のようにして調製したペレットを電気炉に挿入し大气中で10°C/min.の昇温速度で酸化減量のほとんどない温度の600°Cに予備加熱し、冷却後正確に秤量してペレットの基準重量とし、つぎにこの試料を一定の酸化温度に保たれた炉に挿入し、30分間あるいは60分間加熱して空気酸化させたのち取り出し、冷却後秤量して(1)式から酸化減量を求めた。なおこの場合空氣の強制循環は行なわなかった。

$$\frac{30 \text{ 分間あるいは60分間の減量 (gr)} \times 100}{\text{基準重量 (gr)}} = \text{酸化減量 (\%)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

本実験では添加するリン酸塩中の金属元素とリンとのモル比を単一のリン酸塩のみでは目的の値にすることができない場合、その金属元素を含むリン酸塩に H_3PO_4 を加えることによってモル比を調節したが、これはNaとCaのリン酸塩についてそれらの単一リン酸塩を添加した場合とそれらのリン酸塩に H_3PO_4 を加えて人工的にモル比を調節した場合について検討した結果、Table 1に示すごとく金属元素とリンとのモル比が同じであれば添加するリン酸塩の最初の添加物が異なってもほとんど同じ結果が得られたので他の金属元素についてもモル比が同じであれば同じ結果が得られるものとみなし、以後の実験では一部この方法によってモル比を調節した。

またペレットの表面温度は直接ペレット表面に熱電対を接触させることによって測定した。

一方粉末状試料の酸化減量実験は理学電機製の示差熱天秤 (Cat. No. 8002Hの改造型) を用いて行なった。この場合試料約0.01grを円筒型石英バスケット (内径0.4 cm, 深さ0.3 cm) に入れ、10°C/min.の昇温速度で大量の空氣が炉内を循環する状態でとくに空氣を流すことなく実験を行なった。

3. 結果および考察

3.1 リンの化学形による影響

天然黒鉛にリンまたはリン化合物を添加するとその酸化が抑制されることは人造黒鉛に対するそれらの酸化抑制効果に関する研究^{4~10)}から十分期待できるが、リンをどのような化学形で添加した場合に最も酸化抑制効果が大いかなを検討するため、最初金属元素を含まない化学形すなわち、赤リン、 P_2O_5 、 H_3PO_4 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ などについて調べ、つぎに金属元素を含む化学形としてNa, Mg, Ca, Zn, Mnなどのリン酸塩とピロリン酸塩についてそれぞれペレット状試料で検討を加えた。Table 2はリンの初期濃度が P_2O_5 に換算して0.05モル%で金属元素を含むリン化合物の場合は金属元素と P_2O_5 とのモル比を2または4としたペレット状試料の700°Cにおける酸化減量を示したものである。その結果いづれも天然黒鉛に対しリンまたはリン化合物を添加すると未添加の場合に比べいちじるしく天然黒鉛の酸化による減量が抑制されることがわかった。そして金属元素を含まない化学形でリンを添加した場合がとくに効果的でそのとき添加したリンの化学形については検討した範囲内ではほとんど差異の無いことがわかった。また金属元素を含む場合はリ

Table 1 A comparison of the inhibiting effects of a single additive and mixed ones on oxidation of pelletized natural graphite at 700°C (Initial concentration of additive: 0.05 molar per cent based on P_2O_5)

Additive	Molar ratio of metal element/ P_2O_5	Weight loss (%)	
		30 min.	60 min.
Na_2HPO_4	4	15.01	57.00
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	4	20.43	56.49
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	1.47	3.96
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	2	2.18	5.28
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	2	1.77	4.42
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	1.15	2.86
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	2	2.04	4.15
$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	0.66	1.66
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	1	0.76	2.01
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	1	0.59	1.31

ンの酸化抑制効果はその金属元素の種類によって異なるが、リン酸塩で添加してもピロリン酸塩で添加しても影響の少ないNa, Mg, Mnと、リン酸塩で添加した方が酸化抑制効果の大きいCa, Zn の場合がそれぞれあった。したがって以後の実験ではリン酸塩を用いて実験を行なった。

リンまたはリン化合物が天然黒鉛の酸化温度においてどのような化学形で天然黒鉛中に存在するかは非常に興味のあることであり、著者らもX線回折などによって一部検討を加えているが本報告ではふれない。

3.2 リン酸塩に含まれる金属元素の種類による影響

前節の結果、金属元素を含むリン化合物の場合、その

Table 2 Inhibiting effects of the chemical forms of additives on oxidation of pelletized natural graphite at 700°C (Initial concentration of additive: 0.05 molar per cent based on P₂O₅)

Additive	Molar ratio of metal element/P ₂ O ₅	Weight loss (%)	
		30 min.	60 min.
none	-	25.00	68.48
P(red)	-	0.57	1.23
P ₂ O ₅	-	0.64	1.47
H ₃ PO ₄	-	0.70	1.56
H ₄ P ₂ O ₇	-	0.60	1.37
Na ₂ HPO ₄	4	15.01	57.00
Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	4	13.37	39.93
MgHPO ₄ · 3H ₂ O	2	3.35	9.98
Mg ₂ P ₂ O ₇ · 3H ₂ O	2	2.22	5.63
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	2	1.15	2.86
Ca ₂ P ₂ O ₇	2	8.44	17.83
Zn ₃ (PO ₄) ₂ · 4H ₂ O + H ₃ PO ₄	2	1.53	3.78
Zn ₂ P ₂ O ₇	2	3.30	9.29
MnHPO ₄ · 3H ₂ O	2	7.26	20.53
Mn ₂ P ₂ O ₇ · 3H ₂ O	2	7.06	20.74

Table 3 Inhibiting effects of the metal elements of additives on oxidation of pelletized natural graphite at 700°C (Initial concentration of additive: 0.05 molar per cent based on P₂O₅)

Additive	Molar ratio of metal element/P ₂ O ₅	Weight loss (%)	
		30 min.	60 min.
none	-	25.00	68.48
H ₃ PO ₄	-	0.70	1.56
Li ₃ PO ₄ · 0.5H ₂ O + H ₃ PO ₄	2	0.89	2.33
NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	2	1.47	3.96
KH ₂ PO ₄	2	3.67	8.84
MgHPO ₄ · 3H ₂ O	2	3.35	9.98
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	2	1.15	2.86
BaHPO ₄	2	13.38	55.20
Zn ₃ (PO ₄) ₂ · 4H ₂ O + H ₃ PO ₄	2	1.53	3.78
Pb ₃ (PO ₄) ₂ + H ₃ PO ₄	2	1.32	2.96
MnHPO ₄ · 3H ₂ O	2	7.26	20.53
Fe ₃ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O + H ₃ PO ₄	2	1.43	4.79
AlPO ₄ · 4H ₂ O	2	7.00	18.06

金属元素の種類によってリンの天然黒鉛に対する酸化抑制効果がいちじるしく影響を受けることがわかったので、つぎに1価, 2価, 3価の金属イオンを含む金属リン酸塩についてそれらの影響を調べた。

まずペレット状試料の酸化減量実験は11種類の金属元素を含むリン酸塩を添加したものを用いて行なった。その結果をTable 3に示す。Table 3はリン酸塩の初期濃度が P_2O_5 に換算して0.05モル%で金属元素と P_2O_5 とのモル比を2としたペレット状試料の700°Cにおける酸化減量を示したものである。その結果本実験条件では一般に金属リン酸塩を添加した黒鉛の酸化減量は H_3PO_4 を添加した場合に比べ多くなることを示している。検討した金属リン酸塩の中ではLiはリンの酸化抑制効果をあまり損うことはないがBa, Mn, Alなどはいちじるしく酸化抑制効果を減少させることがわかった。

また粉末状試料の酸化減量実験は7種類の金属元素を含むリン酸塩を添加したものを用いて行なった。その結果をFig.1に示す。Fig.1は熱天秤によって試料1grの1分間あたりの酸化による重量減少量 α を求めArrheniusプロットしたものである。粉末状試料においてもペレット状試料と同じ傾向が得られるがLiでは745°C以上で、またNaでは785°C以上の温度では、 H_3PO_4

Fig. 1 Inhibiting effects of the metal elements of additives on oxidation of powdered natural graphite. (Initial concentration of additive: 0.05 molar per cent based on P_2O_5 , molar ratio of metal element/ P_2O_5 : 2, α : weight loss in gr. per min. per gr. of sample.)

Table 4 Inhibiting effects of the molar ratios of metal element to P_2O_5 in additives on oxidation of pelletized natural graphite at 700°C (Initial concentration of additive: 0.05 molar per cent based on P_2O_5)

Additive	Molar ratio of metal element/ P_2O_5	Weight loss (%)	
		30 min.	60 min.
$Li_3PO_4 \cdot 0.5H_2O$	6	7.95	31.02
$Li_3PO_4 \cdot 0.5H_2O + H_3PO_4$	2	0.89	2.33
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	6	53.36	91.27
Na_2HPO_4	4	15.01	57.00
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	2	1.47	3.96
K_3PO_4	6	48.04	85.45
K_2HPO_4	4	33.99	77.60
KH_2PO_4	2	3.67	8.84
$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	2	3.35	9.98
$MgH_4(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	1	0.85	2.00
$Ca_3(PO_4)_2$	3	5.52	14.49
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	2	1.15	2.86
$CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$	1	0.66	1.66
$CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O + H_3PO_4$	0.5	0.53	1.29
$CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O + H_3PO_4$	0.25	0.53	1.05
$BaHPO_4$	2	13.38	55.20
$BaHPO_4 + H_3PO_4$	1	1.22	3.19
$BaHPO_4 + H_3PO_4$	0.5	0.61	1.24
$BaHPO_4 + H_3PO_4$	0.25	0.61	1.28

を添加した場合よりも酸化減量が少なくなることがわかった。このことは天然黒鉛を高温で使用する場合に H_3PO_4 を添加するよりは、ある種の金属元素例えばLiを含むリン酸塩を添加した方がさらに高温における酸化減量を抑制することが可能であることを示しており、工学的に興味がある。

3.3 金属元素/ P_2O_5 のモル比の影響

金属リン酸塩ではその中に含まれる金属元素とリンとのモル比によって天然黒鉛に対する酸化抑制効果が大きく影響を受けると考えられるので、つぎに金属リン酸塩に一部人工的に H_3PO_4 を添加するなどしてモル比を変えて実験を行ないその影響を調べた。Table 4 はリン酸

Table 5 Inhibiting effects of the additives on oxidation of powdered natural graphite (Initial concentration of additive: 0.05 molar per cent based on P_2O_5)

Additive	Molar ratio of metal element/ P_2O_5	Weight loss(%) at 750°C 15 min.	Ignition temperature (°C)	Activation energy (Kcal/mole)
none	-	57.0	590	38
H_3PO_4	-	3.24	740	52
$Li_3PO_4 \cdot O \cdot 5H_2O + H_3PO_4$	2	3.06	715	49
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	2	4.05	670	40
$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	2	12.63	655	44
$MgH_4(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	1	3.93	715	50
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	2	6.45	695	55
$CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$	1	3.00	715	49
$CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O + H_3PO_4$	0.5	2.46	725	53
$CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O + H_3PO_4$	0.25	4.44	710	52
$BaHPO_4 + H_3PO_4$	1	4.44	680	51
$BaHPO_4 + H_3PO_4$	0.5	2.00	740	51
$BaHPO_4 + H_3PO_4$	0.25	2.81	730	51
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + H_3PO_4$	2	8.69	655	40
$Pb_3(PO_4)_2 + H_3PO_4$	2	5.79	670	52
$FePO_4$	2	13.0	650	52

Fig. 2 Inhibiting effects of the molar ratios of Ca/P_2O_5 in calcium phosphate on oxidation of powdered natural graphite. (Initial concentration of additive: 0.05 molar per cent based on P_2O_5 .)

Fig. 3 Inhibiting effects of the molar ratios of Ba/P_2O_5 in barium phosphate on oxidation of powdered natural graphite. (Initial concentration of additive: 0.05 molar per cent based on P_2O_5 .)

塩の初期濃度として P_2O_5 に換算して 0.05 モル% を含むペレット状試料を用い 700°C におけるその影響を調べた結果であり、Table 5 は同モル% を含む粉末状試料の 750°C における結果である。金属元素/ P_2O_5 のモル比が 1 以下の場合、 H_3PO_4 を添加した場合と比較してその抑制効果は同等かあるいはむしろ増大する。一方 1 以上の場合では酸化抑制効果はいちじるしく減少するが Li と Ca の場合は 1 以上でも酸化抑制効果を大きく損うことはない。

また Fig. 2 および Fig. 3 はリン酸カルシウムとリン酸バリウムについて粉末状試料に対する金属元素と P_2O_5 とのモル比の影響を調べた結果である。いずれも酸化減量はそのモル比によって変化するが、リン酸カルシウムではモル比が 0.5~1.0 で、またリン酸バリウムでは 0.25~0.5 の場合、 H_3PO_4 を添加したときより酸化減量が少ない。また Ca と Ba の場合、共通して言えることはあまりモル比を小さくすることすなわち金属元素の含有量を少なくしても好ましくなくそれぞれの金属元素に応じて最適のモル比が存在するものと思われる。

3.4 酸化の活性化エネルギー

炭素や人造黒鉛の空気あるいは酸素による酸化の活性化エネルギーの測定は多くの研究者によって報告されており、空気酸化反応に対しては 40~56 Kcal/mole なる値^{5), 11)} が、また酸素による酸化に対しては 63 Kcal/mole なる値⁵⁾ が報告されている。したがってまずペレット状および粉末状の天然黒鉛の空気酸化に対する活性化エネルギーの値を求め、つぎにリン酸塩を添加した場合について求めた。

ペレット状試料では一定の温度に保たれた炉に試料を挿入して 5 分後の減量と 10 分後の減量との差から α を求め、また粉末状試料では熱天秤を用い 10°C/min. の昇温度速度で温度を上昇させた場合の減量曲線の勾配から α を求めたがこの場合酸化の初期においては酸化による減少量が時間と共に直線的に増加することから、F.K. Earp⁴⁾、J.F. Raskaszawski⁵⁾、S.J. Gregg¹¹⁾ と同様 0 次反応として α の対数を $1/T$ に対してプロットし、その直線の勾配から酸化のみかけの活性化エネルギーを求めた。Fig. 4 はペレット状天然黒鉛およびそれに酸化抑制効果のある H_3PO_4 を P_2O_5 換算 0.05 モル% 添加したものと、酸化がいちじるしく促進される $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (金属元素/ P_2O_5 のモル比は 6) を同モル% 添加したものについて α を求め Arrhenius プロットした結果で、また Fig. 5 は同条件における粉末状試料の Arrhenius プロットの結果である。未添加の場合すなわち天然黒鉛の酸化の活性化エネルギーの値として、ペレット状試料では 37 Kcal/mole、粉末状試料では

Fig. 4 Activation energies for oxidation of pelletized natural graphite in air. (Initial concentration of additive: 0.05 molar per cent based on P_2O_5 .)

Fig. 5 Activation energies for oxidation of powdered natural graphite in air. (Initial concentration of additive: 0.05 molar per cent based on P_2O_5 .)

38 Kcal/mole なる値が得られた。つぎに H_3PO_4 および $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ を添加した場合、ペレット状試料では 46 Kcal/mole と 21 Kcal/mole、また粉末状試料では 52 Kcal/mole と 27 Kcal/mole なる値がそれぞれ得られたが、酸化抑制作用のある添加剤を加えた場合は未添加の場合より大きな値となり、逆に酸化を促進する場合は小さい値となって活性化エネルギーの値としては予期される傾向を示した。なお種々の金属リン酸塩を添加した粉末状試料の空気中における酸化の活性化エネルギーの値を Table 5 に示す。実験を行なった条件ではいずれも未添加の天然黒鉛の場合より大きな値が得られた。

3.5 酸化開始温度

P_2O_5 に換算して0.05 モル%のリン酸塩を含む粉末状天然黒鉛を熱天秤によって大気中で $10^\circ C/min$ の昇温速度で加熱し酸化による減量の始まる温度を調べた。それらの結果をTable 5に示す。リン酸塩中の金属元素の種類および金属元素/ P_2O_5 のモル比によって多少異なるがいずれも未添加の天然黒鉛のそれよりも高く、とくに H_3PO_4 添加の場合には約 $150^\circ C$ 高くなることがわかった。

リンの黒鉛に対する酸化抑制機構についてはリンの添加により活性点から自由電子が除去されるため⁸⁾とか、リンの化学吸着説¹⁰⁾、表面被膜説¹²⁾など種々提案されているがまだ十分解明されていない。著者らも天然黒鉛に対するリンの酸化抑制機構を明らかにするためN. R. Laineら¹³⁾の方法によって活性表面積を測定したが、添加した試料と未添加の試料についてほとんど差異はなかった。またL. F. Gleysteenら¹⁴⁾のヨード吸着法についても検討したが満足な結果は得られなかった。

なおリンの抑制効果の持続性、異種雰囲気中での効果などについては後日実験結果を待って報告するが、一応本実験はリン化合物を天然黒鉛に添加することにより実際にその酸化をいちじるしく抑制できることを示し、天然黒鉛の酸化抑制に対する知見に1つの指針を与えるものとする。

4. 総 括

本実験で得られた結果を要約するとつぎの通りである。

1) 金属元素を含まないリン化合物ではその化学形に関係なく天然黒鉛に対して優れた酸化抑制効果を示すが金属元素を含むリン化合物では金属元素により酸化抑制効果が一部損なわれるものがある。

2) ある種の金属例えばLiの添加は H_3PO_4 のみの場合より高温における酸化に有効である。また金属リン酸塩の添加にあたってはそれぞれの金属元素に応じた最適の金属元素/ P_2O_5 のモル比が存在する。

3) 酸化の活性化エネルギーは酸化抑制効果のあるリン酸塩の添加により未添加の天然黒鉛の場合より大きな値となり、逆に酸化を促進する添加剤では小さくなる。

4) 天然黒鉛の酸化開始温度は金属リン酸塩 P_2O_5 換算0.05 モル%の添加により未添加の天然黒鉛に比べ一般に高くなり、とくに H_3PO_4 の添加は約 $150^\circ C$ 高くなる。

なおこの研究は京都大学工学研究所で行なったことを記し、併せてこの発表を御許可下さいました日本黒鉛工業(株)社長 渡辺良平氏、石山工場長 芝 弘氏、研究室長 石川雅夫氏に厚く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) G. Blyholder and H. Eyring, J. Phys. Chem. **61**, 682 (1957)
- 2) J. M. Thomas and E. E. G. Hughes, Carbon **1**, 209 (1964)
- 3) J. N. Ong, Carbon **2**, 281 (1964)
- 4) F. K. Earp and M. W. Hill, "Ind. Carbon & Graphite" (1958), P. 326, Soc. Chem. Ind., London
- 5) J. F. Raskaszewski and W. E. Parker, Carbon **2**, 53 (1964)
- 6) E. A. Heintz and W. E. Parker, Carbon **4**, 473 (1966)
- 7) G. J. Nebel and P. L. Cramer, Ind. Eng. Chem. **47**, 2397 (1955)
- 8) P. A. H. Tee and B. L. Tonge, J. Chem. Edu. **40**, 117 (1963)
- 9) R. W. Mckelvy, Mat. Design Eng. **63**, 93 (1966)
- 10) A. B. McIntosh, W. G. O'Driscoll and C. Tyzack, "Ind. Carbon & Graphite" (1958), P. 519, Soc. Chem. Ind., London
- 11) S. T. Gregg and R. F. S. Tyson, Carbon **3**, 39 (1965)
- 12) R. C. Asher and T. B. A. Kirstein, J. Nucl. Mat. **25**, 344 (1968)
- 13) N. R. Laine, F. J. Vastola and P. L. Walker, "Proceedings of the Fifth Conference on Carbon" (1963), Vol. 2, P. 211, Pergamon Press, London
- 14) L. F. Gleysteen and G. H. Sheffler, "Proceedings of the Fourth Conference on Carbon" (1959), P. 47, Pergamon Press, London