

**PROPIEDADES MECÁNICAS Y MECANISMOS DE ROTURA
DE GRAFITO Y COMPUESTOS C/C A 77K Y 300K****A. Salazar, J. Y. Pastor, J. LLorca****Universidad Politécnica de Madrid
Departamento de Ciencia de Materiales****E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos. C/ Prof. Aranguren s/n. 28040 Madrid**

Resumen. Se han determinado las propiedades mecánicas (módulos de elasticidad, resistencia a flexión y tenacidad de fractura) en dos grafitos policristalinos y un material compuesto C/C a 300K y 77K. Los ensayos mecánicos mostraron que estos materiales son insensibles al efecto de las temperaturas criogénicas. Además, se analizaron los micromecanismos de rotura *in situ* mediante un microscopio de larga distancia focal. Este estudio puso de manifiesto que las propiedades mecánicas del grafito vienen controladas en buena medida por el tamaño de los poros en la microestructura. En el caso del material compuesto, las grietas nucleadas en la matriz fueron detenidas y desviadas en la intercara entre la matriz y los haces fibras, y el compuesto presentó un comportamiento tolerante al daño.

Abstract. The mechanical properties (elastic moduli, flexure strength, fracture toughness) were determined in two graphites and one C/C composite. The mechanical tests showed that these materials are not affected by the cryogenic temperatures. The failure micromechanisms were analyzed *in situ* through a long distance microscope. This study showed that the mechanical properties of graphite are controlled by the pore size. In the composite, cracks nucleated in the matrix were arrested and deflected at the matrix/yarn interface and the composite exhibited a damage tolerant behavior.

1. INTRODUCCIÓN

El grafito y los materiales compuestos de matriz de carbono tienen gran importancia industrial debido a su excelente resistencia a la corrosión, la estabilidad estructural y mecánica a alta temperatura, la elevada conductividad térmica y eléctrica, unidas a la facilidad de mecanizado y a un precio razonable. En consecuencia, estos materiales se emplean habitualmente para aplicaciones a alta temperatura dentro de la industria electrometalúrgica y química. [1, 2, 3].

Muchas de estas propiedades son también relevantes para aplicaciones industriales a baja temperatura y cabe preguntarse si las propiedades mecánicas de estos materiales se mantienen en estas condiciones. Sin embargo, las propiedades mecánicas del grafito y de los materiales compuestos de carbono no se han medido a temperaturas criogénicas hasta el momento, y este es uno de los objetivos de esta investigación. Para ello se determinó la resistencia a flexión y la tenacidad de fractura en nitrógeno líquido de dos grafitos isótropos y de un material compuesto de matriz de carbono reforzado con fibras de carbono. La elección de los materiales se orientó para estudiar materiales con

microestructuras muy diferentes que se utilizan para aplicaciones también muy distintas, y de este modo tener una visión panorámica del efecto de las temperaturas criogénicas en sus propiedades mecánicas. Con objeto de poder establecer la comparación, también se midieron las propiedades mecánicas a temperatura ambiente, y se realizó un estudio detallado de los micromecanismos de rotura. Estos resultados han aportado una información interesante sobre los cambios de la evolución del daño en estos materiales antes de la fractura.

2. MATERIALES

Se estudiaron dos grafitos, denominados UC28 y EM22, que fueron suministrados en forma de placas paralelepípedicas de aproximadamente 9.5 mm x 50 mm x 120 mm por Schunk Ibérica. La misma empresa proporcionó placas de 7 mm x 40 mm x 150 mm de un material compuesto carbono/carbono, denominado CF270.

El grafito UC28 se fabricó a partir de partículas de coque con un tamaño máximo de 800 μm y de alquitrán, que actuó como conglomerante. Ambos componentes se mezclaron a $\approx 150^\circ\text{C}$, se conformaron por extrusión y se carbonizaron a 800°C en vacío durante 1 mes. El proceso de impregnación con alquitrán y carbonización se repitió varias veces para aumentar la densidad y mejorar la resistencia a la oxidación. La grafitización se realizó a 2600°C durante dos semanas, y el material resultante presentó buena resistencia a la oxidación y una elevada conductividad eléctrica y térmica. Su principal aplicación se encuentra en los pantógrafos de las catenarias de ferrocarril y en las boquillas para extrusión de aluminio y vidrio.

El grafito EM22 se fabricó con las mismas materias primas que el material UC28, pero el tamaño máximo de grano de coque era de 7 μm . La mezcla de alquitrán y coque se consolidó por prensado isostático y se carbonizó en vacío a 800°C durante un mes. La grafitización se realizó a 280°C durante 4 semanas. El resultado fue un material denso y homogéneo que se emplea como electrodo en motores eléctricos de gran potencia debido a su facilidad de mecanizado y su elevada resistencia al desgaste en comparación con los electrodos tradicionales de Cu.

El material compuesto CF270 se fabricó a partir de un tejido bidimensional de haces de unas 500 fibras de carbono. El diámetro de las fibras está comprendido entre 5 y 10 μm . Los tejidos, impregnados con una resina fenólica, se apilaron y se consolidaron aplicando presión. El conjunto se carbonizó en vacío durante 1 mes a 800°C , y se grafitizó a unos 3000°C durante un mes. El material resultante posee gran estabilidad estructural a elevadas temperaturas, y se emplea en moldes para sintetizar diamante.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La densidad y los módulos de elasticidad de los tres materiales se obtuvieron sobre las placas originarias. La densidad se midió a partir de las dimensiones de las placas y su masa. El módulo de elasticidad dinámico longitudinal, de flexión y el módulo de cizalladura se determinaron a temperatura ambiente midiendo cinco veces las frecuencias fundamentales de vibración de las placas en modo longitudinal, de flexión y de torsión, respectivamente. (Grindosonic MK4i, J : W : Lemmens).

Todos los ensayos mecánicos se realizaron en máquinas servo-hidráulicas (1275 y 8501, Instron) sobre probetas prismáticas utilizando un dispositivo de flexión en tres puntos. Las probetas para los ensayos de fractura se entallaron hasta el 30% del canto mediante una cortadora de hilo de diamante de 130 μm de diámetro. La carga aplicada se midió con una célula de carga de ± 1 kN y la flecha en el centro con un LVDT de ± 1 mm de recorrido.

El dispositivo de flexión se introdujo en una cazoleta de acero inoxidable recubierta de poliuretano para los ensayos a baja temperatura. Se utilizó acero inoxidable por su baja conductividad térmica, que limita el enfriamiento producido en el actuador hidráulico y en la célula de carga. Además, las conexiones del fondo de la cazoleta y del punto de aplicación de la carga con el actuador y la célula de carga se realizaron mediante varillas huecas del mismo material. Antes de comenzar el ensayo, se vertió nitrógeno líquido en la cazoleta hasta sumergir completamente el dispositivo experimental y la probeta, mientras se aplicaba una pequeña carga constante sobre ésta. Se continuó vertiendo nitrógeno hasta que el actuador de la máquina cesó de moverse para compensar las contracciones térmicas diferenciales y mantener constante la carga aplicada. El ensayo comenzó al alcanzarse esa condición de equilibrio, que permite suponer que la temperatura de la probeta sumergida en nitrógeno líquido era igual a 77K.

Todos los ensayos se realizaron manteniendo constante la velocidad de desplazamiento del actuador. Los ensayos de flexión se llevaron a cabo sobre probetas prismáticas con un canto de 4 ó 5 mm, 16 ó 20 mm de separación entre apoyos y un espesor igual a 2.5 veces el canto. La velocidad de desplazamiento del actuador fue 20 $\mu\text{m}/\text{min}$ para los grafitos y de 50 $\mu\text{m}/\text{min}$ para el material compuesto. Esta velocidad se duplicó en los ensayos de flexión a 77K.

Para los ensayos de fractura se utilizaron probetas prismáticas entalladas con una relación entre la separación entre apoyos y el canto de 3 para los grafitos y 4.3 para el material compuesto. El espesor de las probetas fue igual en todos los casos al de las placas originarias. Los ensayos se realizaron con una velocidad de desplazamiento del actuador de 100 $\mu\text{m}/\text{min}$ para los

grafitos y 120 $\mu\text{m}/\text{min}$ para el compuesto. Se utilizó un microscopio de larga distancia focal (Questar) para estudiar *in situ* los micromecanismos de fractura de los materiales en el fondo de la entalla en función del nivel de carga aplicado. El microscopio se conectó a un monitor de video y a una cámara digital (Nikon CoolPix950).

Finalmente, las superficies de fractura de las probetas ensayadas se analizaron en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM 6300) con el fin de analizar los mecanismos de rotura en los distintos materiales.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Comportamiento mecánico

Las densidades y de los módulos de elasticidad de los distintos materiales se han recogido en la Tabla I, junto con la desviación típica de las medidas.

Tabla I. Densidad y Módulo de Elasticidad				
Material	ρ (g/cm^3)	E_L (GPa)	E_F (GPa)	G (GPa)
UC28	1.60 ± 0.02	7.7 ± 0.5	7.4 ± 0.4	2.7 ± 0.4
EM22	1.87 ± 0.02	12.7 ± 0.4	12.7 ± 0.3	5.4 ± 0.3
CF270	1.34 ± 0.04	17.8 ± 0.5	15.3 ± 0.3	6.7 ± 0.4

Estos resultados indican que el material UC28 posee baja densidad, y este resultado está de acuerdo con el aspecto de las superficies de fractura de las probetas ensayadas en flexión (Fig. 1), que desvelaron un volumen de poros del orden del 30%. Estos poros se originan durante la etapa de carbonización, al quedar atrapados los compuesto volátiles que se forman, y presentaron un tamaño medio de 100 μm .

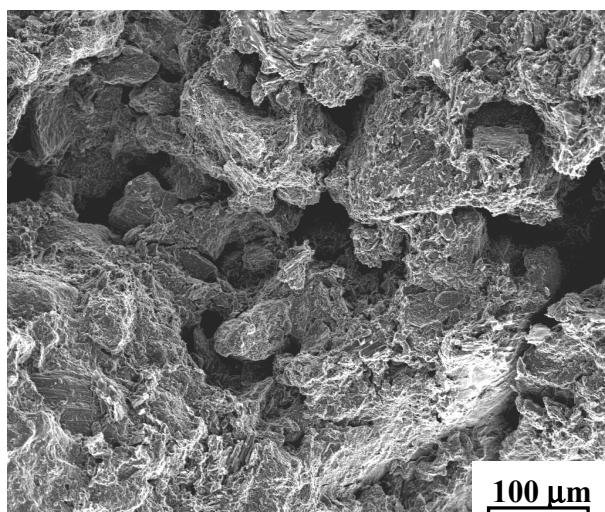


Fig. 1. Superficie de fractura del grafito UC28.

El grafito EM22 presentó unas constantes elásticas sensiblemente superiores, y el análisis de las superficies de fractura mostró una estructura más compacta, en las que pueden observarse granos de grafito con un tamaño medio comprendido entre 10 y 15 μm (Fig. 2a). La porosidad era mucho menor (en torno al 15%) y el tamaño medio de los poros fue un orden de magnitud menor que en el material UC28. Ambos grafitos presentaron una microestructura isótropa, no siendo posible discernir ninguna dirección privilegiada incluso en el caso del material UC28 que había sido conformado por extrusión. Finalmente, el material compuesto exhibió la menor densidad y las mayores constantes elásticas, como consecuencia del refuerzo con fibras. Las superficies de fractura (Fig. 3a) mostraron que la porosidad se concentraba en los puntos de entrecruzamiento de los haces de fibras, donde es difícil lograr una buena infiltración de la resina fenólica durante el proceso de impregnación.

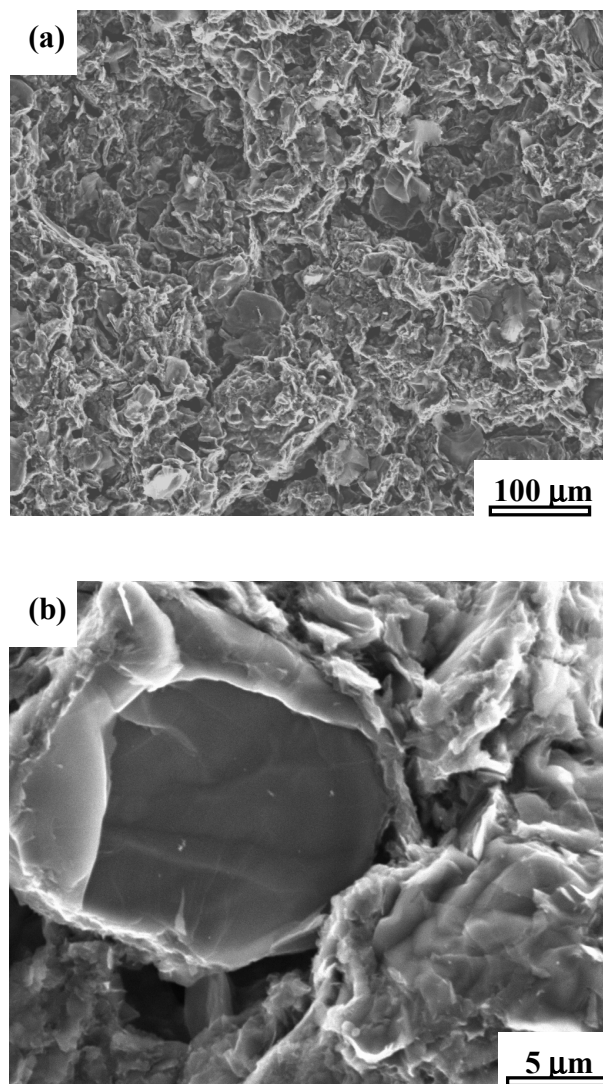


Fig. 2. (a) Superficie de fractura del material EM22 (b) Detalle de la rotura por clivaje de un grano de grafito.

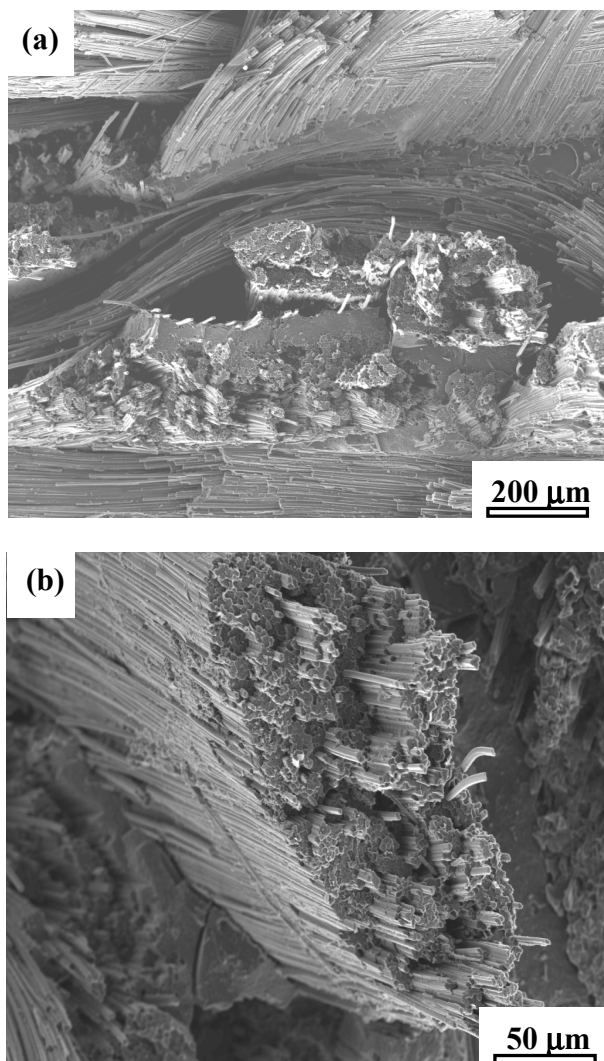


Fig. 3. (a) Superficie de fractura del material compuesto CF270. (b) Detalle mostrando un haz de fibras que sobresale de la superficie de fractura de la matriz.

La resistencia a flexión de los materiales a 77K y 300K se determinó a partir de la carga máxima del ensayo de flexión mediante la expresión de la Resistencia de Materiales para una viga elástica. Tres curvas carga-flecha, representativas del comportamiento de cada material, se han representado en la Fig. 4. El eje de ordenadas se ha normalizado en todos los casos por la carga máxima para poder comparar más fácilmente la forma de las curvas, que muestran que todos los materiales presentaron un comportamiento prácticamente elástico y lineal hasta cargas próximas a la rotura. Se realizaron al menos 5 ensayos para cada material y temperatura, y los valores medios de la resistencia a flexión se han recogido en la Tabla II.

Tabla II. Resistencia a flexión a 300K y 77K		
Material	$\sigma_F 300K$ (MPa)	$\sigma_F 77K$ (MPa)
UC28	9.3 ± 0.5	10.1 ± 0.7
EM22	61 ± 3	65 ± 2
CF270	100 ± 3	105 ± 2

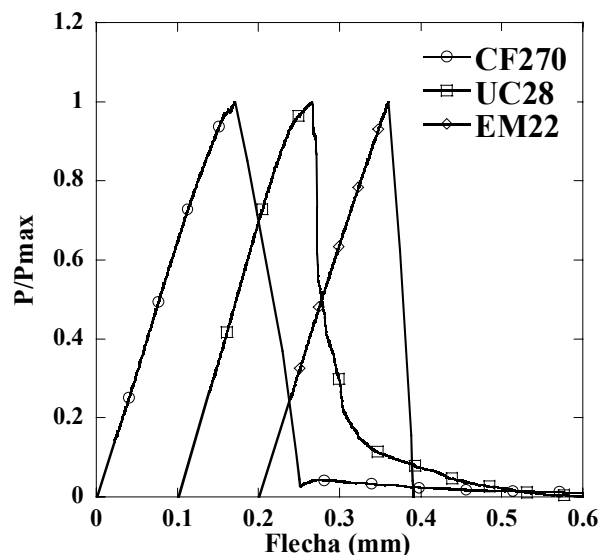


Fig. 4. Curvas carga (normalizada por la carga máxima del ensayo) vs. flecha correspondientes a tres ensayos de flexión de los materiales estudiados.

Las resistencias a flexión de los dos grafitos pusieron de manifiesto sus diferencias microestructurales. Los poros de gran tamaño - y, en ocasiones, interconectados - del material UC28 actuaron como concentradores de tensiones, y generaron grietas aún para niveles de carga muy reducidos. Algunas de estas grietas fueron demasiado pequeñas para propagarse de manera inestable y otras se detuvieron al toparse con un poro, y no pueden propagarse mientras no aumenta el nivel de tensiones. Sin embargo, el conjunto de grietas reduce la rigidez de la probeta y da lugar a la zona no lineal antes de la carga máxima como se puede observar en la Fig. 4.

Por contra, la superficie de fractura del material EM22 presentó una topografía plana donde se puede observar a mayor aumento la superficie lisa de los granos de grafito cristalino (procedentes de las partículas de coke) rotos por clivaje y rodeados por una matriz dúctil del aglomerante carbonizado (Fig. 2b). La fractura por clivaje de los cristales de grafito en el plano basal es un fenómeno bien conocido [2]. En la estructura del grafito, los átomos de C se agrupan formando una estructura hexagonal plana unida por fuertes enlaces covalentes. Las distintas capas están unidas entre sí mediante enlaces de Van der Waals, que se fracturan fácilmente por clivaje. De acuerdo con Burchell [4], el proceso de rotura en este material fue semejante al postulado para el grafito UC28. Sin embargo, la menor proporción y tamaño de los poros redujo el número y el tamaño de las grietas nucleadas antes de alcanzarse la carga máxima y el material presentó un comportamiento lineal hasta rotura.

Los valores de la resistencia a flexión medidos a temperatura ambiente fueron típicos para grafitos isotrópicos policristalinos [4-5], y las diferencias en la

resistencia a flexión estuvieron también de acuerdo con las predicciones del modelo de fractura de Burchell [5], que señala que los factores preponderantes para determinar la resistencia mecánica de estos materiales son diámetro de los poros y de las partículas de coke. Los primeros controlan la nucleación de grietas mientras que la fractura por clivaje de los granos de coke grafitizado facilita su propagación hasta alcanzar la longitud crítica.

La resistencia a flexión del material compuesto presentó valores ligeramente superiores a la del grafito EM22 como consecuencia de la presencia de las fibras. El análisis de las superficies de fractura mostró como los haces de fibras sobresalían del plano de rotura de la matriz (Fig. 3a) y este resultado puso de manifiesto que los haces de fibras constituyeron un obstáculo para la propagación de las grietas en la matriz merced a la presencia de una interfase débil entre ambos. Este comportamiento se manifestó en los dientes de sierra que se aprecian cerca de la máxima en la Fig. 4, y que corresponden a la nucleación de una grieta en la matriz. La grieta se detiene al encontrarse con un haz de fibras, y se propaga a lo largo de la interfase matriz/haz sin llegar a producir la rotura catastrófica del material.

La Tabla II también ha recogido los valores medios de la resistencia a flexión de las probetas ensayadas en nitrógeno líquido. Como se puede apreciar, los resultados obtenidos en los tres materiales son completamente análogos a los medidos a 300K, indicando que con independencia de la microestructura las propiedades mecánicas de los materiales de base grafito son insensibles al efecto de las temperaturas criogénicas.

4.2. Tenacidad y micromecanismos de fractura

La magnitud aproximada de la tenacidad de fractura de los tres materiales a 77K y 300K se calculó partir de la carga máxima del ensayo de fractura por flexión en tres puntos y de la longitud inicial de la entalla, utilizando la expresión derivada al efecto por Guinea *et al.* [6]. Es conocido que el valor de la tenacidad así obtenido depende del radio del fondo de la entalla (aproximadamente 90 μm en este caso), pero - como han puesto de manifiesto Li *et al.* [7] - la influencia de este factor es muy débil en materiales de grafito y compuestos C/C que presentan poros y otros defectos del mismo orden de magnitud que el radio del fondo de entalla.

Se realizaron cinco ensayos para cada material y temperatura, y los valores medios de la tenacidad (junto con las correspondientes desviaciones típica) se encuentran en la Tabla III. Los resultados siguieron la misma pauta que los ensayos de flexión: el grafito UC28 presentó las peores propiedades y el material compuesto las mejores, y no hubo diferencias

significativas entre los resultados a temperatura ambiente y en nitrógeno líquido.

Tabla III. Tenacidad de fractura a 300K y 77K		
Material	$K_{IC\ 300K}$ (MPa $\sqrt{\text{m}}$)	$K_{IC\ 77K}$ (MPa $\sqrt{\text{m}}$)
UC28	0.40 \pm 0.02	0.49 \pm 0.01
EM22	1.12 \pm 0.02	1.15 \pm 0.02
CF270	3.0 \pm 0.3	3.1 \pm 0.2

El análisis de la zona de la entalla durante los ensayos con el microscopio de larga distancia focal permitió correlacionar los valores de la tenacidad de fractura con los micromecanismos de rotura en cada material. Los resultados para el material UC28 se encuentran recogidos en la Fig. 5, donde pueden observarse que el material alrededor de la entalla se encontraba libre de daño al comenzar el ensayo (Fig. 5a). Las primeras evidencias de daño en la zona de la entalla aparecieron al alcanzarse el 80% de la carga máxima. Cuando se llegó al máximo de carga (Fig. 5b), se había formado una grieta de longitud $\Delta a \approx 100\ \mu\text{m}$ a partir del extremo de la entalla y se podían apreciar otras de longitud semejante en la zona circundante. Estas últimas se habían nucleado, muy probablemente, a partir de poros cercanos a la superficie situados en la zona de concentración de tensiones generada por la entalla. Sin embargo, ninguna de estas grietas se propagó de manera inestable sino que la superficie lateral de la probeta durante la descarga (Fig. 5c) mostró que la fisura crítica estaba ligeramente desviada hacia la izquierda del eje de la entalla. La grieta crítica se nucleó posiblemente en un poro interior y sólo afloró a la superficie después de haberse convertido en la fisura dominante. La Fig. 5c también muestra como las fisuras situadas junto al extremo de la entalla han permanecido estacionarias y no han contribuido directamente al proceso de fractura.

Los procesos de rotura en el material EM22 fueron semejantes pero su observación presentó mayores dificultades. Las grietas se iniciaron para cargas mayores debido al menor tamaño de los poros, y la longitud y el espesor de las grietas en la zona microfisurada junto al extremo de la entalla también fue menor. Una vez alcanzada la carga máxima, la rotura del material se produjo de manera inestable (Fig. 6) y no fue posible determinar ni el origen ni la trayectoria de la grieta dominante. Así pues, la buena tenacidad de fractura de este material es el resultado de una microestructura fina donde son necesarios unos niveles de tensión muy elevados para nuclear una fisura en el fondo de la entalla a partir de los poros. Sin embargo, esta grieta se propaga de manera inestable una vez nucleada. Este comportamiento es opuesto al encontrado en el grafito UC28, donde aparece una zona de daño alrededor del fondo de la entalla para niveles de tensión muy bajos como consecuencia de su microestructura grosera. La propagación del daño ocurrió de manera más suave por coalescencia de las grietas y poros dentro de esa zona de daño.

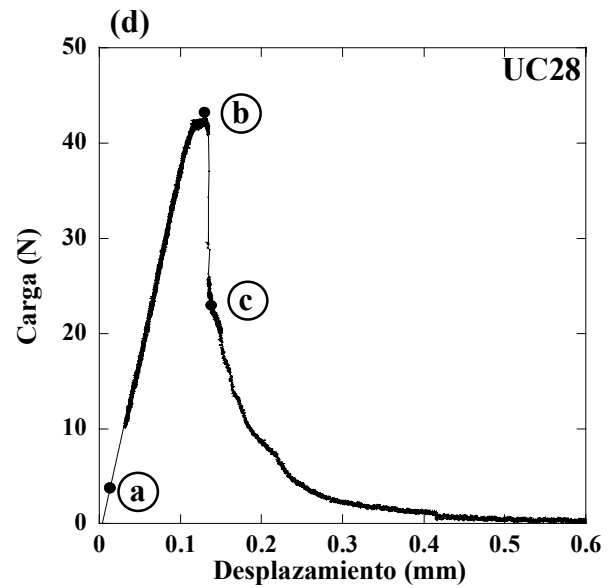
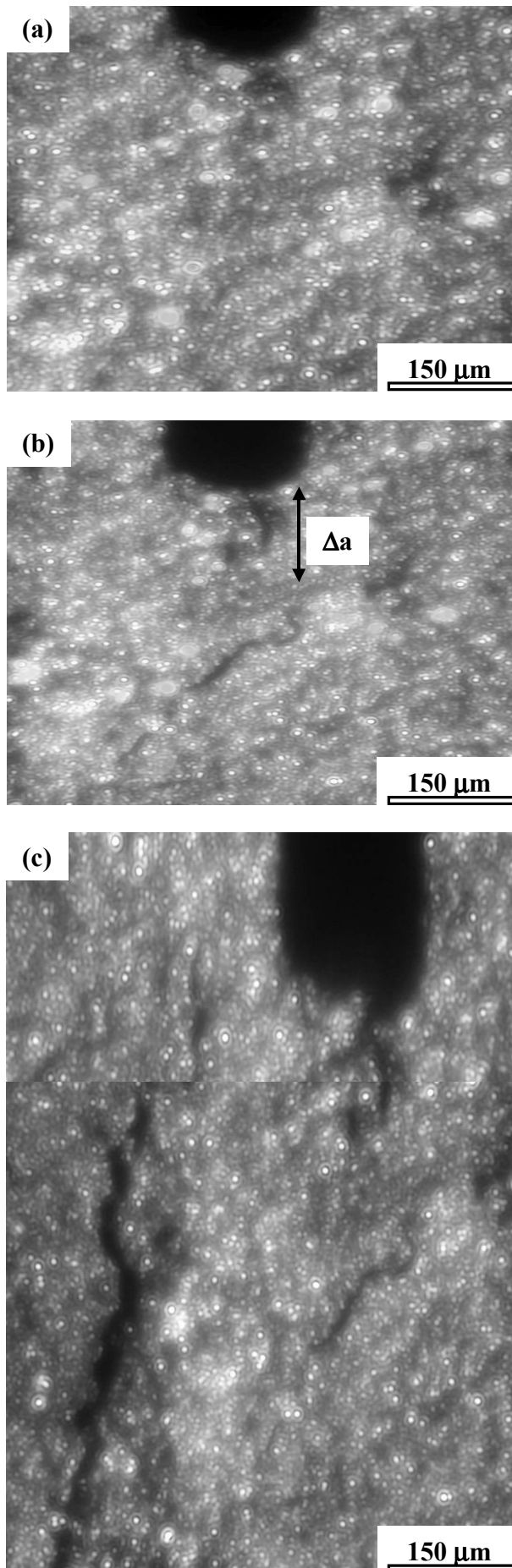


Fig. 5. Ensayos de fractura a 300K del grafito UC28. (a) Micrografía del fondo de la entalla al comienzo del ensayo. (b) Micrografía al alcanzarse la carga máxima. (c) Micrografía en la rama de descarga, cuando la carga soportada por la probeta era aproximadamente el 50% de la máxima. (d) Curva carga-desplazamiento donde se señala la situación de las micrografías.

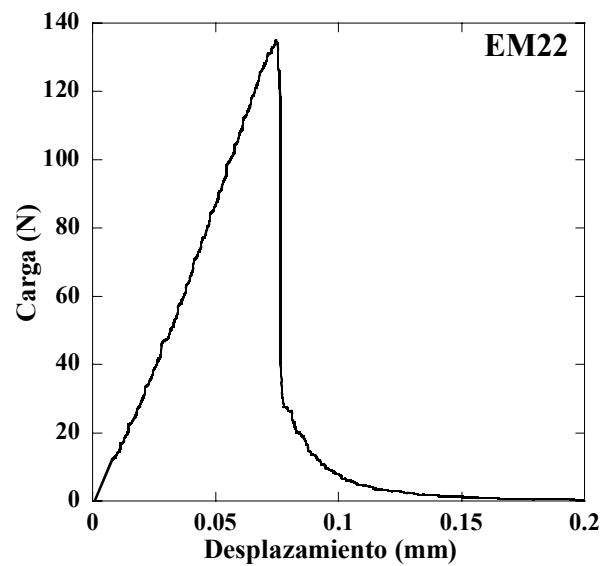


Fig. 6. Curva carga-desplazamiento correspondiente a un ensayo de fractura a 300K del material EM22.

El material compuesto CF270 también presentó un comportamiento elástico y lineal hasta cargas cercanas a la de rotura. La primera evidencia de daño se plasmó en forma de pequeñas grietas en la matriz alrededor del extremo de la entalla (Fig. 7b), que coalescieron para formar una fisura dominante de longitud Δa a partir del fondo de la entalla (Fig. 7c). Sin embargo, los haces de fibras perpendiculares al plano de la grieta impidieron que esta grieta se propagara hasta rotura. La carga

volvió a aumentar al hacerlo la deformación impuesta y se alcanzó un nuevo máximo de carga, que resultó en una nueva propagación de la grieta (Fig. 7d). Sin embargo, los haces de fibras lograron detener la fisura de nuevo, y la carga soportada por la probeta sólo disminuyó hasta un 60% de la carga de rotura. La Fig. 7d muestra claramente como los haces de fibras contribuyen a aumentar la tenacidad del compuesto mediante dos mecanismos. Por un lado, la fisura tendió a propagarse a lo largo de la interfase matriz/haz. Por otro, los haces de fibras situados detrás del extremo de la grieta cosieron la fisura y dificultaron su propagación.

Es importante señalar que el incremento de tenacidad en el material habría podido ser muy superior si las fibras individuales - y no sólo el conjunto de las fibras en un haz - hubieran contribuido a mejorar la tenacidad. Sin embargo, la superficie de rotura de los haces de fibras (Fig. 3b) mostró un comportamiento frágil, típico de situaciones donde la adhesión entre la matriz y la fibras es muy elevada. En estas condiciones, las fisuras generadas dentro del haz se propagan a través de él sin desviarse a lo largo de las intercaras, originando una rotura frágil con pocas fibras sobresaliendo de la superficie de fractura.

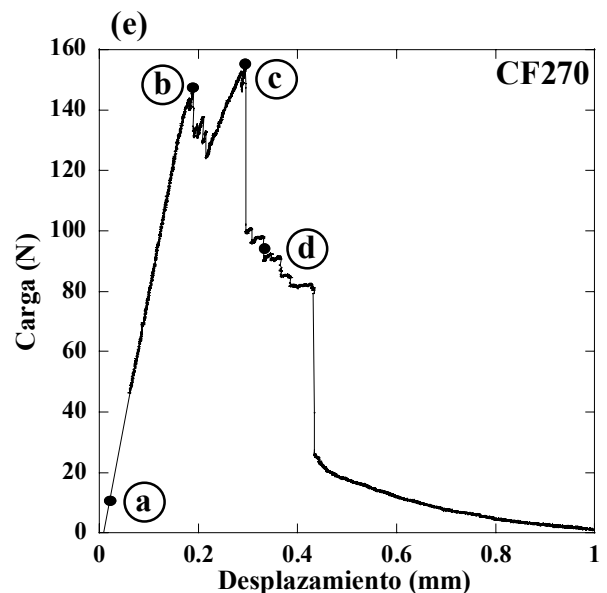
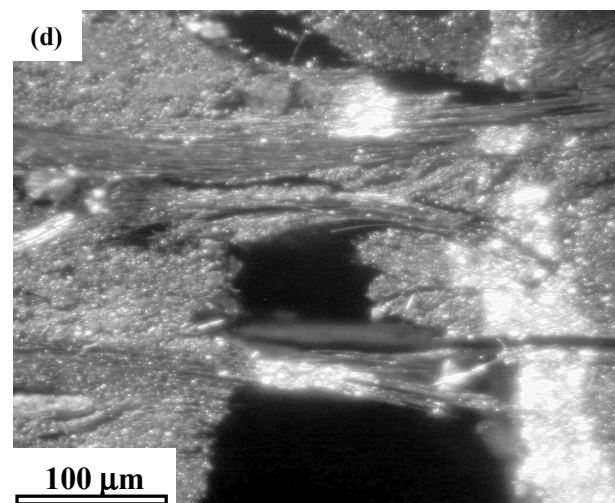
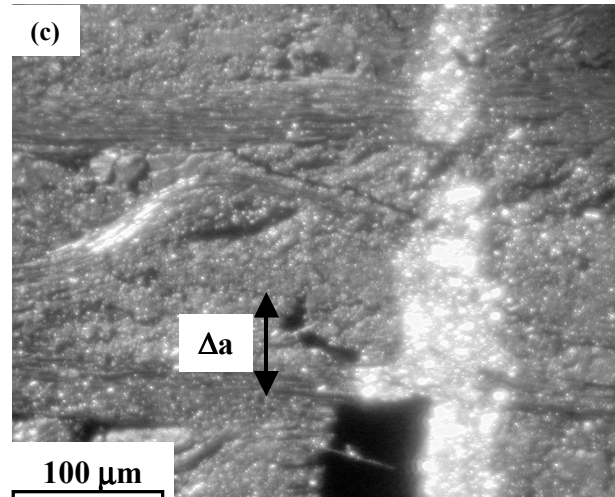
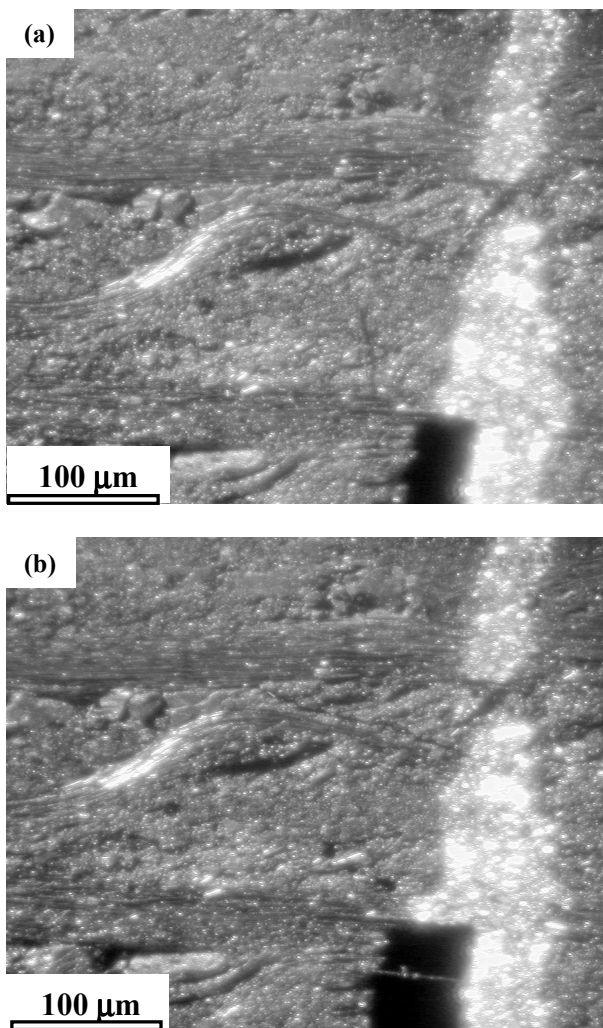


Fig. 7. Ensayos de fractura a 300K del material compuesto CF270 (a) Micrografía del fondo de la entalla al comienzo del ensayo. (b) Micrografía al alcanzarse el primer máximo de carga (c) Micrografía al alcanzarse la carga máxima. (d) Micrografía en la rama

de descarga, cuando la carga soportada por la probeta es aproximadamente el 60% de la máxima. (e) Curva carga-desplazamiento donde se señala la situación de las micrografías.

No fue posible estudiar los micromecanismos de fractura en los ensayos a baja temperatura, pero el aspecto de las curvas carga-desplazamiento fue idéntico al observado a temperatura ambiente, lo que permite concluir que la temperatura tampoco influyó en los micromecanismos de fractura en estos materiales.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se han analizado las propiedades mecánicas y los micromecanismos de rotura en dos grafitos policristalinos y un material compuesto C/C a 77K y 300K. El tamaño de los poros fue el factor determinante en la resistencia a flexión y la tenacidad de fractura de los grafitos. Los poros actuaron como concentradores de tensiones y dieron lugar a la generación de microfisuras que se propagaron hasta rotura. Las propiedades mecánicas a 77K y 300K no mostraron ninguna diferencia.

El material compuesto presentó mejores propiedades mecánicas que los grafitos debido al efecto reforzante de los haces de fibras. La presencia de una intercara matriz/haz débil obstaculizó la propagación de las grietas, e incrementó de manera notable la tenacidad y la resistencia al daño de los compuestos. Al igual que para los grafitos policristalinos, las propiedades mecánicas no se vieron afectadas por las temperaturas criogénicas.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la compañía Schunk Ibérica el suministro de los materiales.

7. REFERENCIAS

[1] H. Marsh, E. A. Heintz, F. Rodríguez-Reinoso, "Introduction to Carbon Technologies", Publicaciones de la Universidad de Alicante (1997).

[2] G. Savage, "Carbon-Carbon Composites", Chapman & Hall Publications (1992).

[3] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, "Sciences of Carbon Materials", Publicaciones de la Universidad de Alicante (2000).

[4] T. D. Burchell, "A microstructurally based fracture model for polygranular graphites", Carbon, **34**, 297-316 (1996).

[5] R. Fujiura, T. Kojima, M. Komatsu, y I. Mochida, "Mechanical properties of binderless carbon mould prepared from heat-treated mesophase pitch of controlled grain size", Carbon, **33**, 1061-1068 (1995).

[6] G. V. Guinea, J. Y. Pastor, J. Planas, y M. Elices, "Stress intensity factor, compliance and CMOD for a general three-point bend specimen", Int. J. Fract., **89**, 103-106 (1998).

[7] M. Li, M. Tsujimura, y M. Sakai, "Crack-face grain interlocking/bridging of a polycrystalline graphite: the role in mixed mode fracture", Carbon 37, 1633-1639 (1999).

[8] M. Sakai, J.-I. Yoshimura, Y. Goto and M. Inagaki, "R-curve behavior of a polycrystalline graphite: microcracking and grain bridging in the wake region", J. Am. Ceram. Soc., **71**, 609-616 (1988).