

산화억제제 첨가에 의한 탄소/탄소 복합재료의 물성에 관한 연구 : 3. 탄소/탄소 복합재료의 열안정성에 대한 이규화 몰리브덴의 효과

박수진[†] · 조민석 · 이재락

한국화학연구소 화학소재연구단

(1998년 10월 2일 접수)

Influence of Oxidation Inhibitor on Carbon-Carbon Composites : 3. Effect of Molybdenum Disilicide on Thermal Stability of the Composites

Soo-Jin Park[†], Min-Seok Cho, and Jae-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

[†]e-mail : psjin@pado.krict.re.kr

(Received October 2, 1998)

요약: 탄화 매트릭스의 전구체로 사용된 페놀수지에 세라믹 분말인 이규화 몰리브덴(MoSi_2)을 0, 4, 12, 20%의 중량비로 각각 고르게 분산시켜, 이를 단일 공정으로 탄화(1100 °C) 및 흑연화(2300 °C)시켜서 일방향 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다. 본 연구에서는 산화억제성 및 고온에서 취성-연성 전이 특성을 지닌 MoSi_2 가 복합재료에 미치는 영향을 대기중에서 열중량분석기(TGA)를 사용하여 조사하였다. 또한, TGA 분석 결과를 적분에 의한 열분해 진행온도(IPDT)와 열분해시의 활성화 에너지를 이용하여 열안정성에 대하여 살펴보았다. 결과적으로, Doyle에 의해 정리된 IPDT와 Horowitz-Metzger에 의한 적분법으로부터 얻은 활성화 에너지로부터 살펴본 열안정성은 탄소/탄소 복합재료에 열처리온도가 증가함에 따라, MoSi_2 의 첨가량이 증가함에 따라 향상됨을 알 수 있었다. 이것은 고온에서 발현되는 BDT에 의하여 섬유-수지- MoSi_2 의 계면간의 물리적 결합력의 증가로 인한 결과로 사료된다.

ABSTRACT: PAN-based carbon fibers, impregnated with phenolic resin used as a precursor of carbonized matrix, was modified by the addition of molybdenum disilicide (MoSi_2) in different concentrations, i.e., 0, 4, 12 and 20% by weight. Thus, the unidirectional carbon fiber-reinforced phenolic matrix composites were manufactured by prepreg method, and were submitted to carbonization (heat treated to 1100 °C) and graphitization (to 2300 °C). The influence of MoSi_2 concentrations having oxidation inhibition and brittle-to-ductile transition (BDT) properties at high temperatures on the thermal stability of the composites was investigated by using thermogravimetric analysis (TGA) in air atmosphere. Thermal stabilities of the composites were characterized by the integral procedural decomposition temperature (IPDT) obtained from the analytical method of Doyle and the activation energy derived from the integral method of Horowitz-Metzger. It was found that the thermal stabilities increased with increasing the final heat treatment temperature (HTT) and the concentration of MoSi_2 in C/C composites. This seems to be a consequence of the improvement in physical adhesion between fiber-matrix- MoSi_2 of the composites, due to the BDT at high temperatures.

Keywords: carbon/carbon composites, MoSi_2 , thermal stability, activation energy.

서 론

탄소섬유 강화 탄소매트릭스 복합재료 (탄소/탄소 복합재료)는 낮은 밀도와 높은 승화온도, 고온강도와 강인성, 우수한 열충격 저항 및 화학적 안정성으로 인하여 고온재료로서 크게 각광을 받고 있다. 특히, 탄소/탄소 복합재료는 다른 어떤 재료보다도 고온에서 강도나 탄성을 및 기계적 특성을 유지하기 때문에, 인공위성 등의 대기권 재돌입 구조물의 침두 (nose tip), 열 차폐막, 항공기용 브레이크 라이닝, 로켓의 노즐 등 군사용 소재로는 물론, 모터부품, 산업용, 생체의료용 등의 응용분야에 이용되고 있다.¹⁻³

이러한 탄소/탄소 복합재료는 높은 이방성 흑연 결정 구조를 가지면서 basal 평판을 따라 강한 공유 결합으로 인하여 흑연화 탄소의 특이한 creep 저항성을 보여준다. 그러나, 약 500 °C 이상의 온도에서 산화반응에 매우 민감하기 때문에, 공기중의 고온에 노출되었을 경우 복합체의 급속한 붕괴를 일으킴에 따라 사용온도 범위를 제한받을 수 있는 요인을 제공하는 것으로 알려져 있다. 그러므로, 이들 재료에는 공기중의 고온에서의 열안정성의 효율적인 향상이 요구되고 있으며, 탄소섬유 강화 페놀수지 복합재료 등을 이용한 탄소/탄소 복합재료의 제조 및 응용에서는 거의 필수적이라고 알려져 있다.^{4,5}

다시 말하면, 탄소/탄소 복합재료는 일반적인 탄소/플라스틱 복합재료의 물성치에서 중요하다고 알려진 계면결합 특성과 함께,^{6,7} 열안정성은 그 최종 물성에 아주 중요한 영향을 미치기 때문에, 본 복합재료의 성능과 수명을 결정하는 제한인자라고 사료된다. 이러한 관점에서, 탄소/탄소 복합재료의 열안정성을 향상시키기 위해 산화억제제의 첨가 또는 코팅의 이용에 대한 연구로서, 흑연화 매트릭스에 인산 또는 할로겐족을 함유한 산화억제제 및 산소 확산 방지막을 형성시키는 연구가 지금까지 이루어져 왔다.⁷⁻⁹

한편, 재료의 열안정성에 대한 연구는 열중량 분석을 통하여 꾸준히 이루어져 왔으며, 그 중에서도 Choudhary 등이¹⁰ 제안하고 Doyle에¹¹ 의해 정리된 적분에 의한 열분해 온도 (integral procedural decomposition temperature, IPDT)와 Horowitz-Metzger의 적분법을¹² 이용한 열분해시의 활성화 에너지가 열안정성에 대한 연구의 한 방법이라고 하

였다.

한편, 본 연구에 앞서, 단일 제조 공정을 통한 탄소/탄소 복합재료의 제조에 대한 연구에서 매트릭스에 높은 용점 (2100 °C)과 우수한 고온에서의 산화저항성을 가지고 있으며, 특히 900 °C에서 취성-연성전이 (brittle-to-ductile transition, BDT) 특성을 보임과 동시에 그 이상의 온도에서는 금속과 같은 연성을 가지는 것으로 보고되어지고 있는^{13,14} 세라믹 분말인 MoSi₂을 열안정성 향상을 위한 산화억제제로서 첨가하여 흑연화한 탄소/탄소 복합재료에서의 흑연화도의 증진효과와 기계적 특성의 변화에 대해서 보고한 바 있으며,¹⁵ 또한, 복합재료의 물성에 아주 중요한 영향을 미치는 인자 중의 하나인 고온에서의 계면결합 특성에 대해서 연구하였다.¹⁶

본 연구에서는 단일공정 제조를 통한 일방향 탄소/탄소 복합재료에서의 열안정성에 대하여 MoSi₂를 첨가하였을 경우에 어떠한 영향을 미치는지 살펴보고자 한다.

실 험

재 료. 본 연구에서 보강재로 쓰인 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산된 3.5 GPa의 인장강도와 245 GPa의 인장탄성률을 가진 polyacrylonitrile (PAN)계 고강도 탄소섬유 (TZ-307, 12K)를 장섬유로 사용하였다. 탄소/탄소 복합재료의 탄소 매트릭스의 전구체로서는 강남화성(주)에서 생산된 레졸계 페놀수지 (CB-8057)를 사용하였다. 산화억제 목적으로 사용된 MoSi₂는 Aldrich Co.로부터 제공받은 약 2 μ m의 분말을 비표면적 등의 증가에 의한 물리적 결합력의 증진을 통한 산화억제제로의 목적을 충분히 달성하기 위하여 0.5 μ m 정도의 분말로 분쇄하여 사용하였다.

탄소/탄소 복합재료의 제조. 탄소/탄소 복합재료의 제조공정 및 실험절차를 Fig. 1에 개략적으로 도시하였다. 우선 페놀수지에 MoSi₂를 0, 4, 12, 20%의 중량비로 고르게 첨가하여, 여기에 준비된 탄소섬유를 통과시키는 연속공정에 의하여 일방향으로 filament winding하였고, 이렇게 제작된 프리프레그를 적층하여 경화시켜 초벌 (green) 복합재료를 성형하였다. 초벌 복합재료의 성형은 진공 bagging 방법을

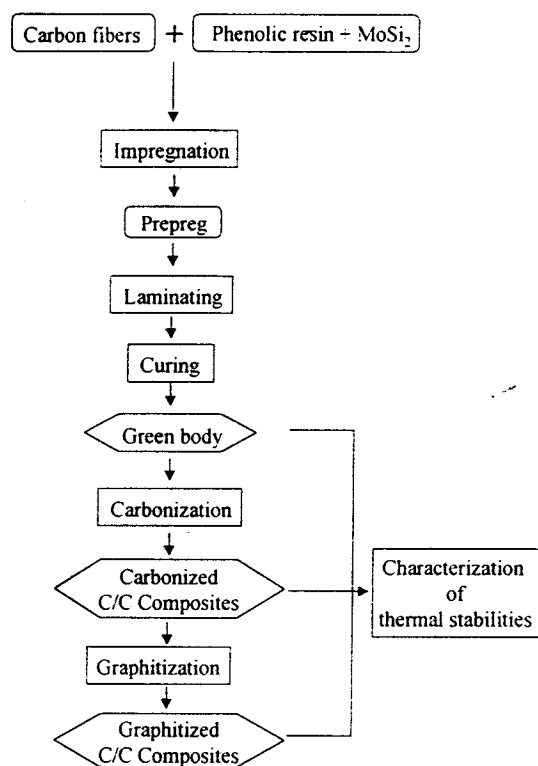


Figure 1. Flow sheet of the preparation of C/C composites fabricated by one liquid impregnation step.

이용하여 220 °C에서 2시간 동안 10.5 MPa의 조건으로 열압착기 내에서 행하였다. 이렇게 제작된 각각의 복합재료를 가열로를 이용하여 불활성 분위기에서 1100 °C까지 시간당 10 °C의 속도로 승온시켜준 후 2시간 동안 탄화시켜 주었으며, 다시 2300 °C까지 시간당 400 °C의 속도로 승온시켜준 후 1시간 동안 흑연화시켜 주었다. 제조한 복합재료는 물성 시험의 크기에 맞추어 가공하였으며, 섬유 체적비는 약 60% ($\pm 2\%$)이었다.

열안정성 연구. MoSi₂의 첨가가 복합재료의 열안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 열중량분석기(DuPont, TGA-2950)를 이용하여 동적 방법으로 공기분위기에서 1000 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 실험하였다. 또한, 열처리온도에 따른 복합재료의 열안정성을 조사하기 위하여 초벌 복합재료, 1100 °C에서 탄화한 탄소/탄소 복합재료, 그리고 2300 °C에서 흑연화한 탄소/탄소 복합재료에 대하여 각각

TGA를 이용하여 실험하였다. TGA를 이용하여 측정된 각각의 자료를 토대로 Choudhary 등이¹⁰ 제안한 열분해 개시온도(initial decomposition temperature, IDT)와 중점온도(temperature of maximum rate of weight loss, T_{max}), 그리고 적분에 의한 열분해 진행온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT)를 구하여 열안정성에 대하여 논의하였다. 이때, IPDT는 열안정성에 대하여 논의하기 위해 Doyle에¹¹ 의해 처음 제안한 방법으로 다음 식 (1)에 의해서 구하였다.

$$IPDT(^{\circ}C) = A \cdot K \cdot (T_i - T_1) + T_1 \quad (1)$$

여기서, A 는 잔존량과 온도를 고려한 평균화된 곡선 면적($A = (S_1 + S_2) / (S_1 + S_2 + S_3)$), K 는 열안정성 지수($K = (S_1 + S_2) / S_1$), T_1 는 최종 실험 온도이며 T_i 는 초기 실험 온도이다.

좀 더 자세히 관찰하면, 열중량 곡선의 면적을 이용한 A , K 를 나타낸 Fig. 2에서 S_1 은 본 실험 온도 구간에서 잔존량, $(1 - \alpha)$,을 고려한 값으로써 잔존량에서 1까지를 적분한 값이고, S_2 는 실험 온도 구간에서 잔존량만을 적분한 값이며, S_3 는 실험 온도 구간에서 0에서 1까지의 잔존량을 제외한 부분의 적분된 값이다. 따라서, 중량감소 곡선의 아래부분의 면적인 $S_1 + S_3$ 를 전체 면적인 $S_1 + S_2 + S_3$ 로 나눠준 A 는 감소된 중량과 온도와의 관계를 표준화한 것이며, K 는 열안정성에 큰 영향을 주는 요인인 열분해 잔존량을 고려한 지수으로써 중량감소 곡선만이 나타내는 면적인 S_1 으로 중량감소 곡선 아래부분의 면적인 $S_1 + S_2$ 를 나눠준 값이다. 이렇게 식 (1)에 의해 계산된 IPDT로써 열안정성에 대하여 논의하였다. 또한, 본 실험에서 $T_i = 1000$ °C, $T_1 = 40$ °C로 수행하였다.

한편, 또 다른 방법으로는 열분해시의 활성화 에너지로써 열안정성에 대하여 논의하였는데, 활성화 에너지는 Horowitz-Metzger의 적분법을 이용하여 TGA 곡선으로부터 아래의 식 (2)로 계산하였다.¹²

$$\ln(\ln(1 - \alpha)^{-1}) = \frac{E\theta}{RT_1^2} \quad (2)$$

여기서, α 는 분해 분률, E 는 활성화 에너지, $\theta =$

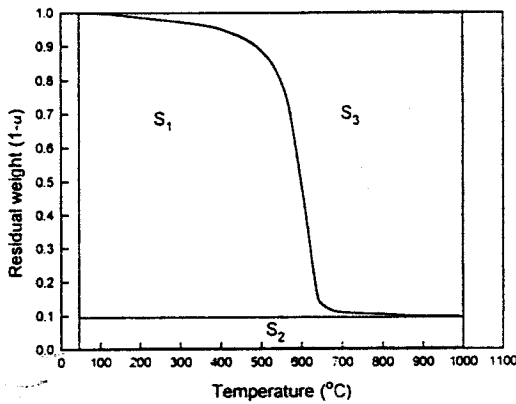


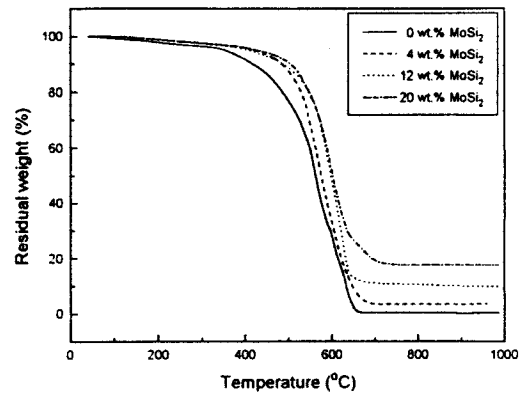
Figure 2. Thermogram areas, A and K.

$T-T_s$, T_s 는 dw/dt 가 최고일 때의 기준 온도이며 R 은 기체 상수이다.

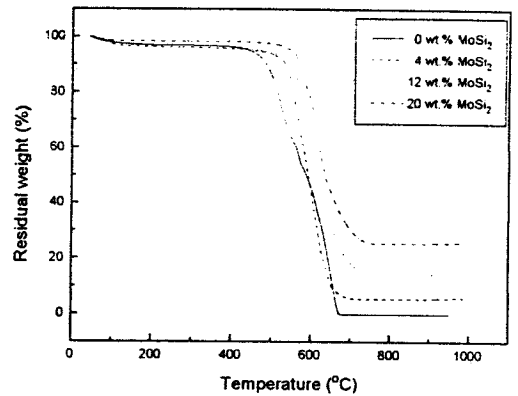
결과 및 고찰

TGA 분석. Fig. 3(a)는 MoSi_2 의 첨가량에 따른 초벌 복합재료의 TGA분석 결과를 나타낸 것이다. MoSi_2 를 첨가하지 않았을 경우에는 일반적으로 고분자 탄화과정에서 나타나는 현상인 300 °C 부근에서부터 산화에 의한 열분해가 급격히 이루어지는 것을 확인할 수 있으며, MoSi_2 를 첨가하였을 경우에는 400 °C이상에서 비로소 산화에 의한 열분해가 일어나는 것을 볼 수 있다. 또한, MoSi_2 의 첨가량이 증가할수록 산화에 의한 열분해는 더욱 높은 온도에서 일어나는 것을 관찰할 수 있었고, 높은 용점과 산화 저항성을 가진 MoSi_2 분말의 경우에는 1000 °C까지도 열분해가 일어나지 않는 것을 잔존량으로 확인할 수 있었다.

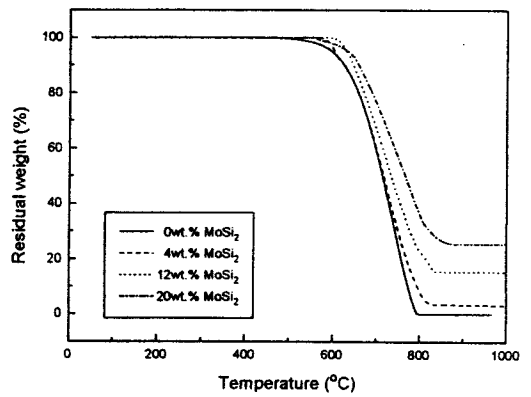
Fig. 3(b)는 1100 °C에서 탄화시킨 탄소/탄소 복합재료의 MoSi_2 첨가량에 따른 TGA분석 결과이다. Fig. 3(a)의 초벌 복합재료와 마찬가지로 MoSi_2 의 첨가량이 증가할수록 복합재료의 산화에 의한 열분해는 더욱 높은 온도에서 이루어지며, 잔존량도 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한, 1100 °C에서의 열처리에 의한 탄화에 의해서 전체적으로 초벌 복합재료보다 탄화 매트릭스의 내열성이 증가하여 더욱 높은 온도에서 산화에 의한 열분해가 일어나는 것을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Figure 3. Thermogravimetric traces of C/C composites: (a) green composites, (b) carbonized C/C composites, and (c) graphitized C/C composites.

Fig. 3(c)는 2300 °C에서 흑연화시킨 탄소/탄소 복합재료의 MoSi₂첨가량에 따른 TGA분석 결과를 보여준다. Fig. 3의 (a), (b)와 마찬가지로, MoSi₂의 첨가량이 증가함에 따라서 산화에 의한 열분해 개시온도는 더욱 높은 온도에서 일어나며, 열분해 곡선의 기울기는 더욱 완만해지는 것을 볼 수 있다. 또한, 열처리 온도가 증가할수록 복합재료의 탄화에서 흑연화로의 진행이 이루어짐에 따라 열분해 개시온도는 더욱 높은 온도에서 일어나며, 더욱 완만하게 진행되는 것을 이상의 결과로서 알 수 있었다.

열안정성 연구. 본 연구에서 TGA를 이용한 열안정성 연구는 크게 IPDT와 열분해시의 활성화 에너지를 가지고 논의하였다. 먼저 Table 1은 Fig. 3에서 (a), (b), (c) 각각의 TGA분석 결과를 이용하여 계산한 IDT, T_{max} , 그리고 IPDT 값이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 IDT, T_{max} , IPDT가 일반적으로 크게 증가함을 알 수 있으며, 특히 열안정성에 중요한 인자로 작용하는 IPDT는 뚜렷한 향상을 나타내었다. 즉 초벌 복합재료의 경우, MoSi₂를 첨가하지 않고 제조하였을 경우에는 IPDT가 539 °C인데 반하여 MoSi₂의 첨가량이 증가함에 따라서 IPDT는 상승하여 20 wt%의 MoSi₂를 첨가하였을 경우에는 IPDT가 881 °C로서 342 °C 정도의 열안정성 향상을 나타내었다. 또한, 복합재료를 탄화, 흑연화시킴에 따라서, MoSi₂의 산화억제 효과는 복합재료의 열안정성에 더욱 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 즉, 탄화 복합재료의 경우에는 MoSi₂ 미첨가시의 IPDT값이

564 °C에서 20 wt% 첨가시 951 °C로 388 °C의 상승을 보인 반면에 흑연화 복합재료의 IPDT값은 MoSi₂의 미첨가시와 20 wt% 첨가시에 각각 702 °C에서 1147 °C로 445 °C의 상승을 보여주었다. 이와같은 결과로서 열처리 온도가 증가할수록 K 와 A 의 증가에 기인한 IPDT가 증가함으로써 열안정성은 증가하는 것을 알 수 있었으며, 각각의 열처리 온도에서는 MoSi₂ 첨가량이 증가할수록 열안정성이 향상되었고, 따라서 우수한 내열성과 BDT 특성을 지닌 MoSi₂가 탄소섬유/수지/MoSi₂의 계면간의 물리적 결합력을 증진시킴으로써^{15,16} 열안정성에 커다란 영향을 미치는 요인으로 작용하는 것을 확인할 수 있었다.

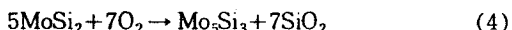
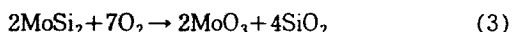
한편, 열안정성에 대하여 알아보기 위한 또 한가지 방법인 열분해시의 활성화 에너지는 앞의 식 (2)를 이용하여 구하였다. 먼저, Fig. 3(a)로부터 구한 $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ 와 θ 와의 관계를 Fig. 4에 나타내었는데 여기에서 얻은 MoSi₂ 함량에 따른 각각의 직선의 기울기를 이용하여 식 (2)로부터 열분해에 따른 활성화 에너지를 계산하였다. 위와 같은 방법으로 Fig. 3의 (a), (b), (c)의 활성화 에너지를 계산하여 Table 1에 제시하였다. 여기에서 열분해시의 온도구간을 살펴보면, MoSi₂의 첨가량이 증가할수록, 또한 최종 열처리 온도가 증가할수록 온도구간이 증가함을 알 수 있으며, 이는 더욱 높은 온도까지 열분해 개시온도가 향상됨을 나타낸다. MoSi₂ 미첨가시의 열분해에 따른 초벌 복합재료의 활성화 에너지는 약 94 kJ/mol을 나타내었고, 1100 °C에서 열처리한 탄

Table 1. Effect of MoSi₂ on the Thermal Stabilities of the Composites Studied

composites	concentration of MoSi ₂ (wt%)	IDT (°C)	T_{max} (°C)	A	K	IPDT (°C)	temperature range (°C)	E (kJ/mol)
green composites	0	324	569	0.52	1.00	539	500-600	94
	4	360	586	0.55	1.06	600	550-650	110
	12	376	623	0.59	1.20	720	550-650	119
	20	390	619	0.63	1.39	881	550-650	146
carbonized composites (HTT 1100 °C)	0	390	530	0.55	1.00	564	500-600	102
	4	410	600	0.57	1.10	638	550-650	106
	12	420	620	0.63	1.28	820	550-650	129
	20	480	630	0.69	1.57	951	600-700	147
graphitized composites (HTT 2300 °C)	0	480	739	0.69	1.00	702	650-750	144
	4	568	742	0.71	1.04	749	650-800	146
	12	588	768	0.75	1.25	940	650-800	167
	20	563	784	0.79	1.46	1147	650-800	170

소/탄소 복합재료의 경우에는 약 102 kJ/mol, 그리고 2300 °C에서 열처리한 탄소/탄소 복합재료의 경우에는 약 144 kJ/mol의 값을 나타내었다. 또한, 각각의 복합재료에서 MoSi₂의 첨가량이 증가할수록 활성화 에너지는 더욱 높게 나타났는데, 흑연화 복합재료의 경우에는 MoSi₂ 미첨가시 144 kJ/mol에서 20 wt%의 MoSi₂를 첨가하였을 경우 170 kJ/mol의 값을 나타내었다.

MoSi₂가 탄소/탄소 복합재료의 열안정성을 향상시키는 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 탄소/탄소 복합재료를 열분해하면 기공을 통해 많은 양의 산소가 복합재료 내부로 침투하게 되는데, 앞에서 설명한 바와 같이 BDT 특성을 가진 MoSi₂를 첨가함으로써 물리적 결합력을 증가시켜줌과 동시에 미세기공을 효과적으로 채워주어 산소의 침투를 막아줌으로써 열안정성의 향상을 가져오며, 또한 Lee 등이¹⁷ 제안한 것처럼 산소와 MoSi₂의 다음과 같은 반응이 진행됨으로써 열안정성이 향상된다고 사료된다.



여기서, 800 °C이하에서는 (3)의 반응이 주로 일어나며, 800 °C이상에서는 (4)의 반응이 주로 일어나게 되는데, 따라서 MoSi₂는 탄소섬유 또는 매트릭스내의 탄소보다도 우선적으로 산소와 반응하여 활성화

자리에서 안정한 착화물을 형성하여, 고온에 노출된 기질의 산화를 더디게 하거나 방지시키는 작용을 한다.

본 결과로부터, 열처리 온도가 증가함으로써 열분해시의 온도구간과 활성화 에너지가 동시에 증가함을 알 수 있었고, MoSi₂의 첨가량이 증가할수록, MoSi₂의 (3)과 (4)의 반응으로 인하여 열분해시의 온도 구간과 활성화 에너지는 더욱 높은 값을 나타냄으로써 열안정성은 더욱 향상되는 것을 알 수 있었다.

결론

단일공정 제조를 통한 탄소/탄소 복합재료에 산화억제제로서 MoSi₂를 첨가하여 열안정성에 미치는 영향에 대하여 알아보았다. TGA 분석 결과로부터, IPDT와 활성화 에너지를 통해서 열안정성에 대하여 알아보았으며, 이러한 결과를 통해서 열처리 온도를 높일수록 IPDT와 활성화 에너지가 증가함으로써 더욱 고온에서의 열안정성을 높여주는 것을 알 수 있었으며, 또한 MoSi₂를 첨가할수록 열안정성을 향상시키는 것을 알 수 있었다. 이것은, MoSi₂가 가지고 있는 우수한 내열성과 BDT 특성이 탄소섬유/수지/MoSi₂의 계면간의 물리적 결합력을 증가시킴과 동시에 MoSi₂ 특유의 산화반응에 의한 산소 확산 방지효과 결과로 사료된다.

참고문헌

1. S. M. Gee and J. A. Little, *J. Mater. Sci.*, **26**, 1093 (1991).
2. D. W. McKee, *Carbon*, **24**, 551 (1987).
3. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647 (1998).
4. E. Fitzer, *Carbon*, **25**, 163 (1988).
5. G. Savage, "Carbon-Carbon Composites", chap. 6, Chapman & Hall, London, 1993.
6. S. J. Park and B. J. Park, *J. Mater. Sci. Lett.*, in press.
7. M. Banks, J. R. Ebdon, and M. Johnson, *Polymer*, **34**, 4547 (1993).
8. D. Cho, J. Y. Lee, and B. I. Yoon, *Polymer(Korea)*, **17**, 521 (1993).
9. S. Ragan and G. T. Emmerson, *Carbon*, **30**, 339 (1992).
10. V. Choudhary, E. Fitzer, and M. Heine, *Ange. Makrom.*

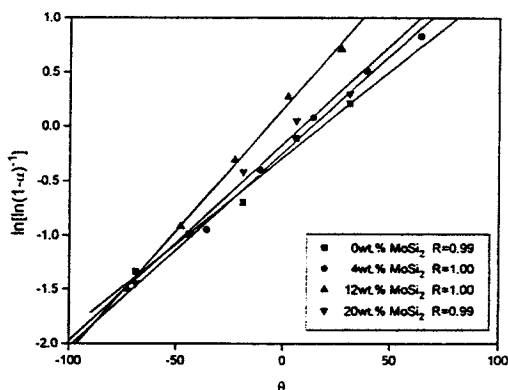


Figure 4. Plot of $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ vs. θ for green composites (R =coefficient of regression).

- Chem.*, **160**, 17 (1988).
11. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
12. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
13. S. Jandhyala, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 226 (1993).
14. B. R. Zhang and F. Marino, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 269 (1996).
15. S. J. Park, M. S. Cho, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, **22**, 972 (1998).
16. M. S. Cho, S. J. Park, J. R. Lee, and P. K. Pak, *Polymer(Korea)*, **22**, 987 (1998).
17. E. W. Lee, J. Cook, A. Khan, R. Mahapatra, and J. Waldman, *Jom.*, **43**, 54 (1991).