

고주파유도가열 연소합성에 의한 치밀한 WSi_2 -20vol.%SiC 복합재료 제조 및 기계적 특성

오동영 · 김환철 · 이상권^a · 손인진*

전북대학교 공과대학 신소재공학부, 공학연구원 공업기술연구센터
^a(주)엘텍

Fabrication and Mechanical Properties of Dense WSi_2 -20vol.%SiC Composite by High-Frequency Induction-Heated Combustion Synthesis

Dong-Young Oh, Hwan-Cheol Kim, Sang-Kwon Lee^a and In-Jin Shon*

Department of Advanced Materials Engineering, Research Center of Industrial Technology,
Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, Korea

^aEltek. Ltd., 90-8, Namgung Bldg, Yangjae-dong, Seocho-Gu, 137-890, Korea

(Received 17 December 2004 ; Accepted 28 December 2004)

Abstract Dense WSi_2 -20vol.%SiC composite was synthesized by high-frequency induction-heated combustion synthesis(HFIHCS) method within 2 minutes in one step from elemental powder mixture of W, Si and C. Simultaneous combustion synthesis and densification were accomplished under the combined effects of an induced current and mechanical pressure. Highly dense WSi_2 -20vol.%SiC with relative density of up to 97% was produced under simultaneous application of 60MPa pressure and the induced current. The average grain size of WSi_2 was about 5.2 μ m. The hardness and fracture toughness values obtained were 1700 kg/mm² and 4.4MPa·m^{1/2}, respectively.

Keywords : High-frequency induction heated combustion, Tungsten Silicides, Combustion Synthesis, Hardness, Fracture Toughness

1. 서 론

규소화합물은 고온특성이 뛰어나고 높은 용점을 가지고 있어 고온 구조분야와 전자산업 분야에서 많이 이용되고 있으며, 그 중에서 WSi_2 가 최근에 가장 주목받고 있다. WSi_2 는 높은 용점(2160°C)과 내산화성 및 내크리프성 등 고온재료에 요구되는 특성을 가지고 있으며, 특히 전기적 특성이 우수하여 집적회로에서 전자부품 등에 사용되고 있다¹⁻⁴⁾.

그러나 많은 금속간화합물과 마찬가지로 WSi_2 는 연성 취성 천이온도 이하에서 파괴인성이 매우 낮기 때문에^{2,5)} 응용범위에 제한을 받는다. 현재 진행되고 있

는 실용화를 위한 파괴인성 향상의 연구에서는 파이버나 입자형태의 SiC, TiB₂, TiC, ZrO₂, Nb 등이 첨가되고 있다⁶⁻¹⁶⁾. 특히 WSi_2 에 SiC를 첨가하면 균열 분지(crack branching), 균열 굴절(crack deflection), 균열 가교(crack bridging) 등의 강화기구에 의해 균열의 전파가 억제되어 파괴인성이 향상되는 것으로 보고 되고 있다¹⁷⁻¹⁸⁾. 또한 WSi_2 -SiC 복합재료는 WSi_2 의 특정 온도구간에서 나타나는 pest oxidation¹⁹⁻²⁰⁾을 억제하게 되는데, 이는 SiC가 WSi_2 기지에 균일하게 분산되었을 경우 WSi_2 에 앞서 우선산화가 진행되어 생성된 치밀한 SiO₂ 피막이 WSi_2 내부로의 산소의 확산속도를 감속시켜 pest oxidation을 억제하게 되는

*Corresponding Author : [Tel : +82-63-270-2381; E-mail : ijshon@chonbuk.ac.kr]

것으로 보고 되고 있다²⁰⁾.

다른 고온 복합재료들과 마찬가지로 치밀한 WSi_2 는 여러 가지 공정을 거쳐 제조되고 있다²¹⁻²²⁾. 가장 일반적인 제조 공정을 살펴보면, 원료 분말들을 볼밀이나 강제혼합기 안에서 혼합하여 소정의 열처리 과정을 거쳐 완전한 규소화합물을 합성한다. 분쇄과정 후 원하는 첨가물을 혼합하여 성형하고 소결하여 치밀한 상태의 생성물을 제조하게 된다. 그러나 이러한 방법들은 고온공정에서 장시간 유지됨으로써 조직의 조대화, 결정립 성장, mold 및 주위로부터의 오염으로 인해 소결체의 최종 물성에 나쁜 영향을 주는 부정적인 효과가 발생하는 단점이 있다.

연소합성은 재료의 합성시 발생하는 생성열을 이용하여 짧은 시간에 고순도의 화합물을 제조할 수 있는 합성법이다²³⁾. 이 방법은 짧은 반응시간, 적은 에너지 소비량과 제조 설비가 간단하기 때문에 생산성 향상을 기대할 수 있고, 빠른 가열속도와 냉각속도를 가지므로 결정립 성장을 억제할 수 있는 장점이 있다. 그러나 WSi_2 는 단열연소온도(T_{ad})가 1500K로²⁴⁾ 자기발열 반응에 의한 합성이 가능한 경계조건($T_{ad} \geq 1800K$)보다 낮아 일반적인 연소합성법으로는 제조가 불가능하다. 그러나 경계조건보다 낮은 화합물도 점화시에 유도전류 등의 추가적인 외부에너지를 가하게 되면 매우 높은 전기적 Joule 열이 발생하므로 연소합성이 가능할 것으로 판단된다. 최근에 한국의 손인진 교수 연구실과 (주)엘텍에서 개발된 고주파유도가열 연소합성(high-frequency induction heated combustion synthesis)은 기존의 연소법과 열간가압기술(HIP)을 결합한 방식으로, 유도전류에 의해 Joule 열을 발생시켜 화학적 생성열과 전기적 에너지에 의해 합성과 동시에 소결이 이루어진다. 또한 기계적 압력에 의한 치밀화 과정이 진행되어 짧은 시간에 단일 공정으로 치밀한 생성물을 제조할 수 있는 새로운 합성법이다²⁵⁻²⁷⁾.

본 연구에서는 기존의 연소합성으로는 합성이 불가능한 WSi_2 의 합성 및 제조되는 생성물의 치밀화를 위해 유도전류에 의한 추가적인 Joule 열과 기계적인 압력을 동시에 가할 수 있는 고주파유도가열 연소합성을 이용하여, 원료 분말들로부터 수 분 이내의 짧은 시간에 단일 공정으로 WSi_2 -20vol.%SiC 복합재료를 제조하고 기계적 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에는 순도 99.9%의 W(<4.3 μm , TaeguTec Co.), 순도 99%의 Si(-325 mesh, Aldrich Chemical Co.)과 활성탄소(<20 μm , Kojundo Chemical Co.) 분말을 사용하였다. Fig. 1과 2는 실험에 사용된 원료 분말들의 주사전자현미경 사진과 X선 회절시험 결

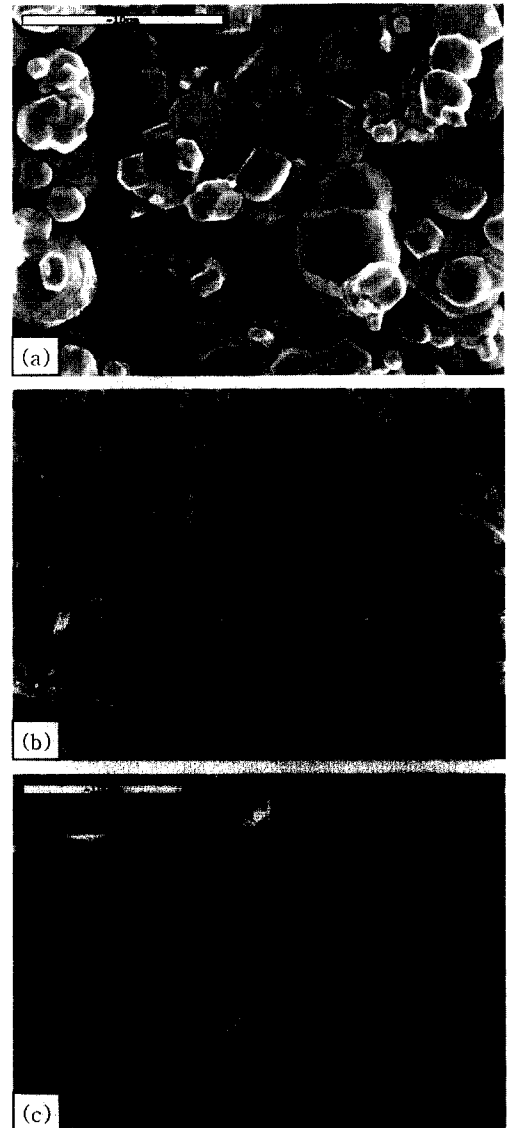


Fig. 1. Scanning electron microscope images of raw materials: (a) tungsten, (b) silicon and (c) activated carbon powders.

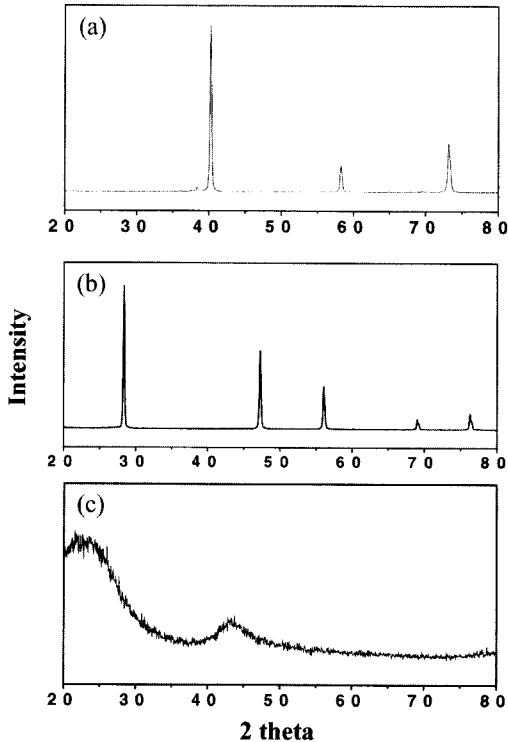


Fig. 2. XRD patterns of raw materials: (a) tungsten, (b) silicon and (c) activated carbon powders.

과이다. X-선 회절시험으로부터 활성탄소는 비정질 상태이고, 균일한 크기를 갖는 입자들이 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 원하는 조성의 생성물을 얻기 위해 화학 조성비에 맞추어 각각의 분말을 칭량한 후 지르코니아(zirconia)볼과 분말의 중량비를 6:1로 하여 300rpm의 속도로 24시간 동안 건식 볼밀링을 진행하였다.

균일하게 혼합된 분말 약 7g을 흑연 다이(높이 40 mm, 외경 45 mm, 내경 20 mm)에 충전하여 고주파유도가열 연소합성 장치의 내부에 장착하고 약 40 mTorr의 진공 분위기를 만들었다(1단계). 치밀한 생성물을 얻기 위해 10MPa/sec의 속도로 60MPa의 기계적 압력을 가한 후(2단계) 일정한 유도전류(50kHz의 주파수)를 시편에 가하여 약 1200°C/min의 승온 속도로 가열하였다. LVDT(linear variable differential transformer)에 의해 수축 길이의 변화를 관찰하면서 치밀화가 이루어질 때까지 전류를 가하였으며, 흑연 다이의 표면온도를 디지털 광온도계(pyrometer)를 이

용하여 측정하였다(3단계). 마지막으로 시편을 상온까지 냉각하였다(4단계). 본 실험에 사용된 고주파유도가열 연소합성 장치의 개략도와 치밀한 복합재료를 제조하기 위한 주요 4단계의 공정을 각각 Fig. 3과 4에 나타내었으며, 공정변수는 Table 1에 나타내었다.

합성된 WSi₂-20vol.%SiC 복합재료의 상대밀도는 아르키메데스(Archimedes)법을 이용하여 측정하였으며, WSi₂와 SiC의 상 분석을 위해 CuK α 타겟을 이용하여 X-선 회절시험을 실시하였다. 생성물의 미세구조를 관찰하기 위해 시편을 연마한 후 Kroll's reagent(HF(10vol.%) + HNO₃(30vol.%) + H₂O(60vol.))의 부식액으로 상온에서 수 분 동안 에칭한 후 EDAX가 부착된 주사전자현미경을 이용하여 조직사진과 미세구조를 관찰하였고, 조직사진으로부터 선형 분석법(linear intercept method)을 이용하여 평균 결정립 크기를 측정하였다. WSi₂-20vol.%SiC 복합재료의 기계적 특성을 평가하기 위해 연마된 시편을 비커스 경도계를 이용하여 10kgf의 하중으로 15초간 유지하여 압흔을 형성시켰다. 형성된 압흔의 크기로부터 경도를 측정한 후 균열의 길이로부터 파괴인성을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

WSi₂ 금속간 화합물의 기계적 특성 및 저온 내산화 특성을 향상시키기 위해 WSi₂-20vol.%SiC 복합

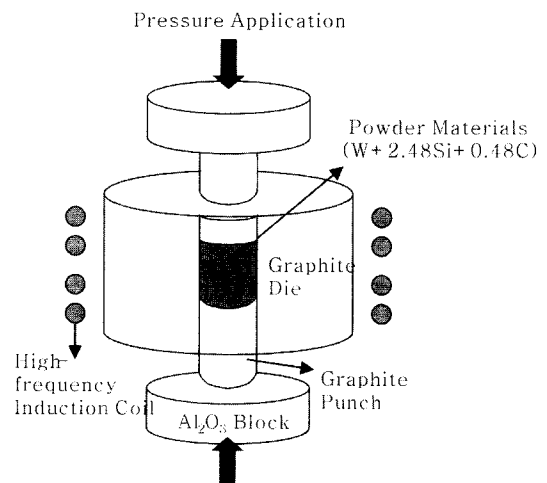
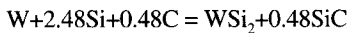


Fig. 3. Schematic diagram of apparatus for high-frequency induction heated combustion.

Table 1. Processing parameters of high-frequency induction-heated combustion synthesis and densification of WSi₂-20vol.%SiC composite

Parameter	Applied value
Vacuum level	40mTorr
Applied pressure	60MPa
Induction heating	
Frequency	50kHz
Total power capacity	15kW
Output of total power	80%
Duration	2min
Heating rate	1200°C/min
Cooling rate	600°C/min

재료를 제조하였으며, 합성은 다음 반응에 따라 진행된다.



60MPa의 기계적인 압력과 고주파유도가열 연소합성 장치의 총 용량(15kW)의 80%의 출력을 가하여 W+2.48Si+0.48C 분말 혼합체를 가열했을 때 가열 시간에 따른 온도와 수축 길이의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 온도는 시편 내부의 온도측정이 불가능하여 550°C 이상 측정 가능한 디지털 광온도계를 사용하여 측정된 다이 표면의 온도이다. 유도전류가 가해지면 시간의 경과에 따라 온도가 거의 직선적으로 상승하게 되고, 시편의 수축 길이는 약 1090°C까지

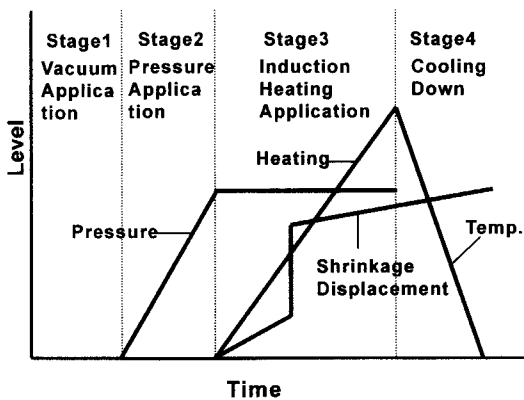


Fig. 4. Schematic representation of the temperature, pressure and shrinkage displacement profile during high-frequency induction-heated combustion.

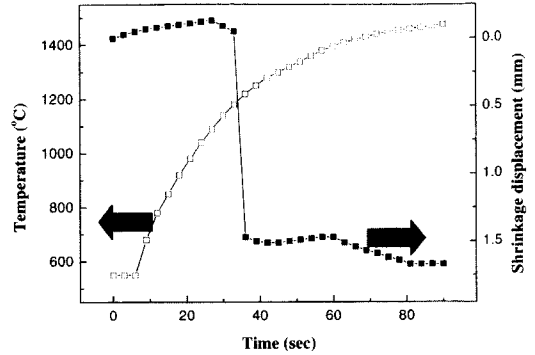


Fig. 5. Variations of temperature and shrinkage displacement with heating time during high-frequency induction-heated combustion synthesis and densification of WSi₂-20vol.%SiC composite.

완만한 열팽창이 진행되다가 약 1180°C에서 급격한 수축이 일어났다. 시편이 1090°C까지 가열되었을 때 주사전자현미경 사진과 X선 회절시험 결과 W와 Si 및 C 분말 사이의 반응이 진행되지 않았음을 확인할 수 있었다. Fig. 6은 불밀링한 분말시편(a), 시편의 수축 길이가 급격히 증가하기 전인 1090°C까지 가열한 시편(b), 급격한 수축이 일어난 후 치밀화를 위해 약 1450°C까지 가열한 시편의 주사전자현미경 사진이다. Fig. 6(a)와 (b)에서는 반응물인 W, Si, C만 관찰되었다. 또한 X선 회절시험 결과에서도 Fig. 7(a)와 (b)에서는 반응물인 W와 Si의 피크만 관찰되었으며, 비정질 탄소의 피크는 관찰되지 않았다.

1450°C까지 가열되었을 때 반응물들이 치밀한 생성물로 전환되었다. 60MPa의 가압 상태에서 1450°C까지 가열한 시편의 주사전자현미경 사진을 Fig. 6(c)에 나타내었으며, 이 시편의 X선 회절시험 결과를 Fig. 7(c)에 나타내었다. X선 회절시험 결과 반응물인 W와 Si의 피크는 관찰되지 않았으며 생성물인 WSi₂와 SiC의 피크만 관찰되었다. 또한 조직사진 관찰 결과 생성물들이 매우 치밀한 구조로 이루어져 있으며 SiC가 기지에 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

이 결과들로서, 급격한 수축이 진행되는 과정에서 W, Si, C 분말로부터 WSi₂-20vol.%SiC 복합재료의 연소합성이 진행되었음을 알 수 있으며, 이는 다음과 같은 합성기구²⁸⁾에 의해 설명할 수 있다. 60MPa의 가압상태에서 유도전류를 가하면 각 분말들의 반응

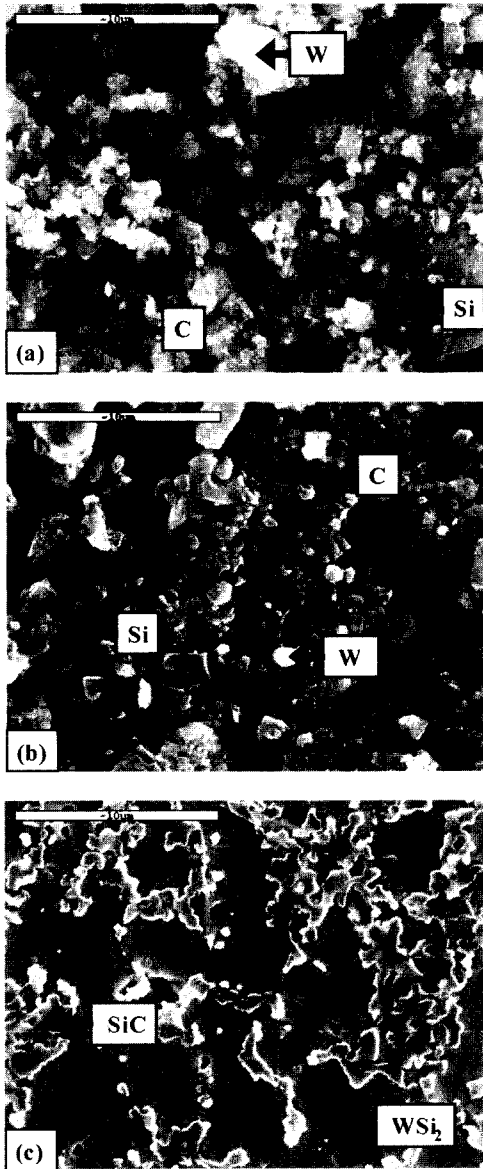


Fig. 6. Scanning electron microscope images of W+2.48Si+0.48C system: (a) after milling, (b) heated to 1090°C and (c) heated to 1450°C.

에 의한 발열반응과 유도전류에 의한 Joule 열에 의해 높은 생성열이 발생하여 연소파가 전파하게 된다. 연소파의 전파에 의한 발열로 시편의 온도가 Si의 용융점 이상으로 증가하게 되어 Si가 용융상태로 된다. 이 용융 Si는 모세관 현상에 의해 고상 W와 C 입자를 둘러싸게 되고, 이 입자는 용융 Si로 확산하게

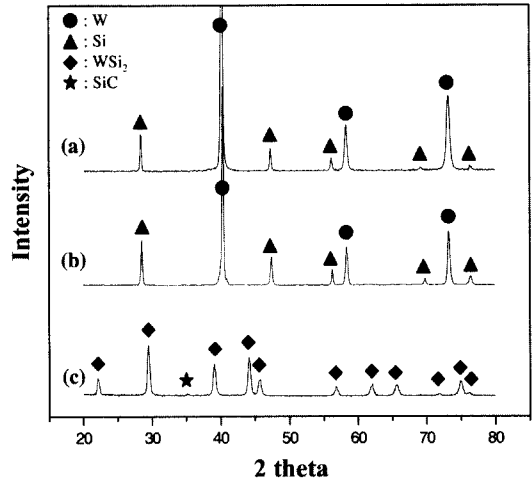


Fig. 7. XRD patterns of the W+2.48Si+0.48C system: (a) after milling, (b) heated to 1090°C and (c) heated to 1450°C.

되어 용융상태로 된다. 이 용융상태에서 시편이 냉각됨에 따라 WSi_2 및 SiC 입자가 정출하기 시작하여 WSi_2 -20vol.%SiC 복합재료를 형성하게 된다. 이 과정 중, 연소파의 전파에 의해 반응이 진행되면서 이론밀도가 낮은 분말상태 (6.39 g/cm^3)에서 이론밀도가 높은 생성물 (8.52 g/cm^3)로 전환되며, 60MPa의 높은 기계적 압력에 의해 분말 내부에 고립된 기공이 제거되면서 합성과 치밀화 과정이 동시에 진행되어 시편의 급격한 수축이 일어나는 것으로 생각된다.

고주파유도가열 연소합성에 의한 WSi_2 -20vol.%SiC 복합재료의 제조시 시편의 밀도, 부피 및 부피 변화율을 Table. 2에 나타내었다. 초기시편의 두께는 4.36 mm, 밀도는 5.11 g/cm^3 , 부피는 1.37 cm^3 이었다. 급격한 수축이 진행되기 전인 연소합성 직전의 온도에서의 시편의 두께는 4.43 mm, 밀도는 5.04 g/cm^3 , 부피는 1.39 cm^3 으로 1.46%의 열팽창이 일어났다. 반응이 완료된 후 생성된 시편의 두께는 2.71 mm, 밀도는 8.27 g/cm^3 , 부피는 0.85 cm^3 으로 초기시편에 비해 37.96%의 부피감소가 일어났으며, 생성물의 상대밀도는 97%로 측정되었다.

고주파유도가열 연소합성에 의해 제조된 WSi_2 -20vol.%SiC 복합재료의 WSi_2 의 평균 결정립 크기는 미세조직 사진으로부터 선형분석법(linear intercept method)²⁹⁾을 이용하여 아래의 식에 의해 결정하였다.

Table 2. Density, volume, and volume change during high-frequency induction heated combustion synthesis of WSi₂-20vol.%SiC composite

	Initial sample	Before ignition	Reactant (Theo.)	Product	
				Exp.	Theo.
Density(g/cm ³)	5.11	5.04	16.39	8.27	8.52
Sample volume(cm ³)	1.37	1.39	1.09	0.85	0.82
Pore					
volume(cm ³)	0.28	0.30	0.00	0.03	0.00
Volume change(%)	0.00	-1.46	20.44	37.96	40.15
Incremental volume change(%)	0.00	-1.46	21.90	17.52	2.19

$$\bar{l}_{WSi_2} = \frac{(V_{WSi_2})(L/M)}{N_{WSi_2}}$$

$$\bar{D}_{WSi_2} = 1.571(\bar{l}_{WSi_2})$$

여기서 \bar{l}_{WSi_2} 는 평균 절단 길이(mean intercept length), \bar{D}_{WSi_2} 는 WSi₂의 평균 결정립 크기, N_{WSi_2} 는 조직사진 위에 그려진 일정 길이의 선과 만나는 WSi₂의 개수, V_{WSi_2} 는 WSi₂의 부피분율, L 은 선의 길이, M 은 배율을 나타낸다. 이 방법에 의해 측정된 WSi₂의 평균 결정립 크기는 5.2 μm로 측정되었다.

합성된 WSi₂-20vol.%SiC 복합재료의 에칭된 면에 10 kgf의 하중을 가하여 비커스 경도를 측정하였다. 측정된 WSi₂-20vol.%SiC의 경도는 1700 kg/mm²이었으며, 이 값은 5번 측정한 평균값으로 단상의 WSi₂ (1370 kg/mm²) 보다 높은 값이다³²⁾. 10 kgf의 하중을 가했을 경우 압흔의 모서리에 균열이 발생한다. 아래의 계산식에 의해 균열의 길이와 경도를 이용하여 파괴인성을 측정하였다^{28,30-31)}.

$$K_{IC} = 0.203(c/a)^{-3/2} \cdot H_V \cdot a^{1/2}$$

여기서 c 는 평균 균열의 반경, a 는 평균 압흔 대각선 길이, H_V 는 비커스 경도 값이다. 이 방법을 이용하여 측정된 WSi₂-20vol.%SiC 복합재료의 파괴인성은 4.4MPa·m^{1/2}이었으며, 이 값은 5번 측정한 평균 값이다. 고주파유도가열 연소합성에 의해 제조된 WSi₂-20vol.%SiC 복합재료의 파괴인성 값은 단상인 WSi₂의 파괴인성(2.7MPa·m^{1/2}) 보다 높은 값이다³³⁾.

Fig. 8은 시편의 표면에 생성된 압흔과 균열 전파

양상을 주사전자현미경으로 관찰한 미세조직 사진이다. 균열은 WSi₂ 결정립내로 전파되다가 SiC를 만나 굴절되거나 가교의 형성으로 인해 전파되는데 방해 받는 것을 알 수 있었다. 이 결과들로부터 WSi₂가 SiC와 복합체를 형성하면 SiC에 의한 균열 전파 억제로 기계적 특성이 개선됨을 확인할 수 있었다.

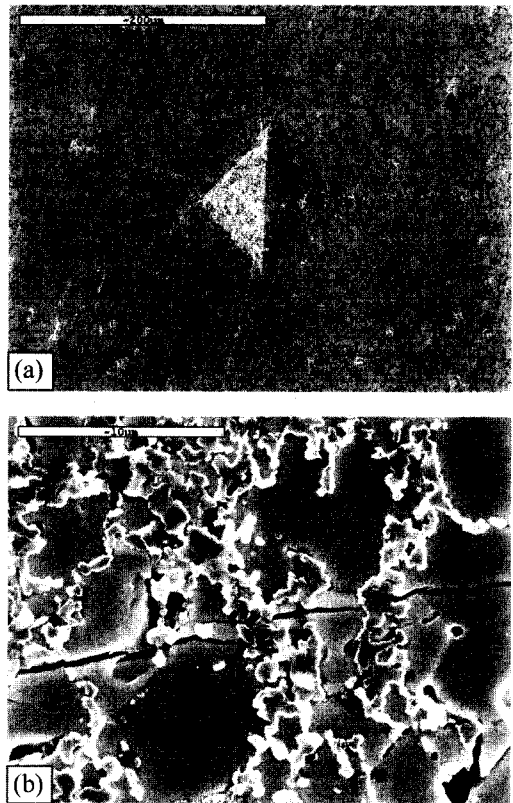


Fig. 8. SEM images of (a) Vickers hardness indentation and (b) median crack propagating of WSi₂-20vol.%SiC composite.

4. 결 론

고주파유도가열 연소합성을 이용하여 WSi₂-20vol.%SiC 복합재료의 제조를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. W, Si, C 분말로부터 60MPa의 기계적 압력과 고주파유도가열 연소합성 장치의 총 용량(15kW)의 80%의 출력을 가하여 상대밀도가 97%인 치밀한 WSi₂-20vol.%SiC 복합재료를 2분 이내의 짧은 시간에 한 공정으로 제조할 수 있었다.

2. 출발물질로부터 WSi₂-20vol.%SiC 복합재료의 제조시 시편의 수축 길이의 변화는 점화온도 직하까지는 완전한 열팽창이 일어났으며 점화온도에서 급격히 수축하였다. 급격한 수축이 일어난 이유는 밀도가 낮은 반응물로부터 밀도가 높은 생성물이 형성됨과 동시에 60MPa의 높은 기계적 압력에 의해 분말 내부에 고립된 기공이 제거되면서 합성과 치밀화가 동시에 진행되기 때문인 것으로 분석되었다.

3. 고주파유도가열 연소합성에 의해 제조한 WSi₂-20vol.%SiC 복합재료의 경도와 파괴인성은 각각 1700 kg/mm²과 4.4MPa·m^{1/2}이었으며, 이 값들은 단상인 WSi₂의 경도와 파괴인성보다 높은 값으로 SiC가 첨가됨으로써 WSi₂의 기계적 특성이 향상되었다.

참고문헌

1. L. F. Matesis: *Physi. Rev. B*, **45** (1992) 3252.
2. G. Sauthoff: *Intermetallics*, VCH Publishers, New York (1995) 115.
3. T. Yamaguchi and J. Nakata: *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 2219.
4. J. H. Liang and D. S. Chao: *Surf. Coat. Technol.*, **140** (2001) 116.
5. Y. Ohya, M. J. Hoffmann and G. Petzow: *J. Mater. Sci. Lett.*, **12** (1993) 149.
6. Y. Ohya, M. J. Hoffmann and G. Petzow: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 2479.
7. M. Panneerselvam, A. Agrawal and K. J. Rao: *Mater. Sci. Eng., A*, **356** (2003) 267.
8. S. K. Bhaumik, C. Divakar, A. K. Singh and G. S. Upadhyaya: *Mater. Sci. Eng. A.*, **279** (2000) 275.
9. I. J. Shon and Z. A. Munir: *Mater. Sci. Eng. A.*, **202** (1995) 256.
10. I. J. Shon and Z. A. Munir: *J. Mater. Sci.*, **32** (1997) 3243.
11. I. J. Shon, H. C. Kim and D. H. Rho: *Kor. J. Ceram.*, **5** (1999) 148.
12. I. J. Shon, H. C. Kim and D. H. Rho: *Met. Mater. Int.*, **5** (1999) 49.
13. I. J. Shon, H. C. Kim, D. H. Rho and Z. A. Munir: *Mater. Sci. Eng. A.*, **269** (1999) 129.
14. I. J. Shon, D. H. Rho, H. C. Kim and Z. A. Munir: *J. Alloys & Compounds*, **322** (2001) 120.
15. H. C. Kim, I. J. Shon and C. D. Park: *J. Korean Soc. Heat Treatment*, **14** (2001) 1 (*Korean*).
16. I. J. Shon, D. H. Rho and H. C. Kim: *Met. Mater. Int.*, **6** (2000) 533.
17. R. Mitra, Y. R. Mahajan, N. E. Prasad, W. A. Chiou and C. Ganguly: *Key. Eng. Mater.*, **108-110** (1995) 11.
18. Z. Houan, C. Pin, W. Mengjun and L. Xinyu: *Rare Met.*, **21** (2002) 304.
19. P. J. Meschter: *Metall. Trans. A.*, **23** (1992) 1763.
20. J. K. Yoon, K. H. Lee, G. H. Kim, J. H. Han, J. M. Doh and K. T. Hong: *Mater. Trans.*, **45** (2004) 2435.
21. A. K. Bhattacharya and J. J. Petrovic: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 2700.
22. Y. Luo, S. Li, W. Pan and L. Li: *Mater. Lett.*, **58** (2004) 150.
23. Z. A. Munir: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67** (1988) 342.
24. Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini: *Mater. Sci. Reports*, **3** (1989) 277.
25. H. C. Kim, D. Y. Oh and I. J. Shon: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **22** (2004) 41.
26. H. C. Kim, D. Y. Oh and I. J. Shon: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **22** (2004) 197.
27. D. Y. Oh, H. C. Kim, J. K. Yoon and I. J. Shon: *J. Alloys&Compounds*, **386** (2005) 270.
28. J. M. Choi, K. H. Lee, J. H. Ryu, W. S. Cho and S. W. Choi: *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** (1999) 451.
29. ASTM E112-96e2.
30. I. J. Shon, D. H. Rho, H. C. Kim and Z. A. Munir: *J. Alloys&Compounds*, **327** (2001) 66.
31. N. Koichi: *Ceramics* **20** (1985) 1218.
32. D. Y. Oh, H. C. Kim, J. K. Yoon and I. J. Shon: *Mater. Sci. Eng. A*, in press (2005).
33. K. Yamaguchi, M. Yoshinaka, K. Hirota and O. Yamaguchi: *Mater. Res. Bull.*, **30** (1995) 953.