ゾル-ゲル法によるコーディエライトセラミックスの 結晶化過程に及ぼす Al/Si 比率の影響

呉 濬禄・今井宏明・平島 碩

慶應義塾大学理工学部応用化学科, 223 横浜市港北区日吉 3-14-1

Effect of Al/Si Ratio on Crystallization of Cordierite Ceramics Prepared by the Sol-Gel Method

Jun Rok OH, Hiroaki IMAI and Hiroshi HIRASHIMA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama-shi 223

The application of cordierite ceramics as the electronic materials has recently extended immensely, because of their superior heat resistance, low dielectric constants, etc. In this study, the cordierite ceramics, which can be sintered at low temperature without any nucleation agents, were prepared by the sol-gel method. The effect of Al/Si ratio on the crystallization behavior and sintering was investigated. Metal alkoxides, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, and $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ were hydrolyzed in 2-methoxyethanol, resulting in gelation. The obtained gel powders were heat-treated at various temperatures. As the Al/Si ratio decreased, the deposition of μ -cordierite occurred at lower temperatures. The initial transformation of α -cordierite phase from μ -cordierite phase took place by heat treating at 950°C for 1h. However, the complete transformation to single α -cordierite phase was retarded and achieved at higher temperatures, >1050°C. With the increase of Al/Si ratio, the initial transformation to α -cordierite from μ -cordierite occurred at higher temperatures, while the complete transformation took place rapidly at lower temperatures, about 1000°C.

[Received April 8, 1996; Accepted September 19, 1996]

Key-words : Cordierite ceramics, Sol-gel method, Crystallization behavior, μ - and α -cordierite, Al/Si ratio

1. 緒 言

最近の電子機器は、軽・薄・短・小化及び高い機能性や信頼性の要求が極めて大きくなり、それにつれて半導体材料も多機能性、高集積化、高速化の方向に向けて進展してきている。これに応じ、その電子機器の基板用材料に対しても既存の基板に代わって、その要求を満たす新しい基板の開発の必要性が高まっている。特に、集積回路用基板材料に注目してみると、従来用いられているアルミナ基板以上の機能と特性を持っている新基板材料の開発が望まれている。アルミナを焼結するには、1500~1600°Cの高温を必要とするため、同時焼成される導体材料としてはタングステン、モリブデンなどの比抵抗の比較的大きな金属しか利用できない制限がある。更にアルミナの比誘電率は高く、したがって信号の遅延時間も大きく、熱膨張係数はシリコン単結晶と比較して大きいと、その整合性に問題がある。このような諸問題を解決するため、従来のアルミナ系材料に代わる低い比誘電率を有すると同時に、低温で焼結出来る材料の開発が盛んに行われている^{1)~4)}。その中で、コーディエライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) セラミックスは、低熱膨張性による優れた耐熱衝撃性や低い誘電率などの特性のため、新しい基板材料として注目されている^{5), 6)}。しかし、コーディエライトの緻密な焼結体を得るための焼結温度は、融点 (1455°C) の下、約25°Cの範囲に限られ、焼結しにくい物質である^{7), 8)}。そのため、従来は多層基板材料としての必須条件の、1000°C以下の温度で比抵抗が低い各種金属 (Cu, Pd-Ag, Au など) と同時焼成ができるようにするために、コーディエライトを主な結晶とした結晶化ガラスや低融点ガラスとの複合材料などの結晶化ガラス系の研究が主流であった^{9)~13)}。しかし、基板材料の内部に多く残存しているガラス相や低温焼結のために加える不純物などの添加剤の存在は、その基板材料の機能を劣化させ、悪影響を及ぼす恐れがある³⁾ので、不純物を添加せ

ずに低温で緻密な焼結体を得ることが望まれている。

近年注目されているゾル-ゲル法は、低温で化学的均質性が高い多成分系セラミックスの合成ができる、合成したゲルや粉末が大きな比表面積を持つため、高い焼結性を示す、などの特長から、従来法では合成が困難なコーディエライトセラミックスの低温合成法として最適と考えられる。

本研究ではゾル-ゲル法により低温で焼結可能なコーディエライトセラミックスの合成を試みた。核形成促進剤などを添加せずに、より低温で α -コーディエライト相を得るため、Al/Siの比を化学量論的な組成より変化させ、その結晶化と焼結に及ぼす化学量論的な組成からの「ずれ」の影響を検討した。

2. 実験方法

出発原料として $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 及び $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ を用いた。溶媒には、2価金属のMgのアルコキシドが普通のアルコール類に溶けにくいと、2-メトキシエタノールを選んで長時間還流することによって2-メトキシエトキシド化した。また、溶媒に2-メトキシエタノールを用いることによって金属アルコキシドの加水分解速度が遅くなり¹⁴⁾, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (以下 TEOS) の部分加水分解とともに、各成分のアルコキシドの加水分解速度を揃えることが出来る。まず、TEOSと $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ をそれぞれ2-メトキシエタノールに溶かして室温で1hかくはんした。TEOSはHClを触媒として $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]=1$ (モル比) の割合であらかじめ部分加水分解を行った。2成分の混合溶液を121°Cで2h還流してから $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ の2-メトキシエタノール溶液を滴下した後、4h還流を行い、前駆体溶液を得た。触媒として1N-アンモニア水を用い ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{全金属アルコキシド}] = 2.5 \sim 15$)、加水分解した後、80°Cで熟成することによってゲル化させた。ゾルからゲル化する過程はpH、水/アルコキシドの比、アルコキシ

Table 1. Nominal Composition of Cordierite Samples

Sample	Mole Percentage (%)		
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
A : 1.0 mol% Al-poor	22.2	21.2	56.6
B : 0.5 mol% Al-poor	22.2	21.7	56.1
C : Stoichiometric	22.2	22.2	55.6
D : 0.5 mol% Al-rich	22.2	22.7	55.1
E : 1.0 mol% Al-rich	22.2	23.2	54.6
F : Melt-quenching	22.2	22.2	55.6

(A~E: gels, F: melt-quenching powder)

ド、溶媒の種類及びアルコキシドの濃度、反応温度などに大きく依存するため、本研究では、pH 及び反応温度を一定にした上で溶媒に対するアルコキシドの濃度と加水分解に用いる水の量に注目してゲル化過程を検討した。

前駆体溶液の配合組成は表 1 に示したように、コーディエライトの化学量論的な組成を中心に Al 濃度によって五つ (A から E) の組成を選んだ。加水分解の後に得られた各組成のコーディエライト前駆体ゲルの形状を透過型電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製, JEM-2000EX/FX2) の観察によって比較した。また、前駆体中の Mg, Al, Si の化学組成の均質性は TEM 装置に付属したエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を用いて評価した。その評価は TEM 像から 1 μm 以内の 5 箇所を不特定選別し、分析値の標準偏差を求めて行った。各組成の湿潤ゲルを 120°C で 24h 乾燥し、乾燥ゲルの示差熱分析 (DTA; 理学電機製, 示差熱天秤装置高温型, TAS-1000, TG810) を行った。更に、10°C/min の昇温速度で加熱し、850~1050°C の所定の温度で 1h 熱処理した後、X 線回折 (XRD; 理学電機製, RAD-C システム) によって析出した結晶相を同定し、結晶化挙動を調べた。配合組成の違いによる焼結性を調べるために、各組成の乾燥ゲル体を 820°C で 1h 仮焼して乳鉢で細かく粉砕し、72h の湿式ボールミル作業を行った後、20 MPa の圧力での加圧成形により直径 10 mm の円盤状に成形した。成形体を 10°C/min の速度で昇温、850°C から 50°C ずつ 1050°C までの各温度で 1h、焼成を行って焼結体を作製した。焼結体の焼結性の評価は、アルキメデス法によりかさ密度測定を行って評価した。更に、比較として SiO₂, Al₂O₃, Mg(OH)₂ の化学量論組成の混合粉末を 1500°C で 2h 熔融した後急冷、粉砕し、同様に焼成することによって熔融法による合成を行った。得られた試料を F としてゾル-ゲル法で作製した試料と比較、検討した。

3. 結果及び考察

金属アルコキシドの濃度と水の量の変化による反応生成物の形状によりゲル化領域を決め、図 1 に示した。図 1 から分かるように、アルコキシドの濃度が低い場合は、加水分解の水の量の増加にもかかわらず、生成物のゲル化はみられず、沈殿あるいはゲル状の沈殿を起こした。しかし、アルコキシドの濃度を増加させると水の量の変化につれて生成物がゲル化し、アルコキシドに対して 10 倍の量の水を加えると透明なゲルが得られた。水の量が少ない場合は加水分解反応が十分起こらないので、架橋結合が生じにくく立体的なゲル骨格になるような構造ができないため、ゲル化しにくくなったと考えられる。これらの結果から、ゾルからゲルに至る最適条件としてアルコキシドの濃度は 20 mol% 付近の濃度を、加水分解用の水の量はアルコキシドに対して 10 倍の量を選んでゲルを作製した。

Fig. 1. Gel formation range (aged at 80°C for 48h).

Fig. 2. TEM micrographs of cordierite precursors prepared by sol-gel method and dried at 120°C for 24h. (a) Sample A : 1.0 mol% Al-poor and (b) Sample B : 0.5 mol% Al-poor.

各組成の乾燥ゲル粉末について TEM 観察を行ったところ、すべての試料はナノメートルサイズの極めて微細な一次粒子の凝集体よりなっていた。図 2 に代表的な微構造の例として、後述の EDS 分析結果から組成の偏析が比較的に小さい試料 A と一番大きい試料 B の TEM 像を示すが、特に形状の差は認められなかった。奥山らにより、ゾル-ゲル法からのコーディエライト前駆体の合成において、TEOS の部分加水分解に用いられる水の微量の差によって、生成物の形状の違いや化学組成の偏析が生じることが報告された¹⁵⁾。TEOS の部分加水分解を行っていない試料の TEM 像からは、コーディエライト前駆体の粒子以外に球状の SiO₂ 粒子が観察された。EDS の定性分析の結果からも明らかな組成の偏析が確認された。本研究では、HCl を触媒として [H₂O]/[TEOS]=1 (モル比) の割合で各組成の前駆体溶液を部分加水分解しているため、図 2 において試料 A と試料 B について示したように TEM 像からは化学的に分離した SiO₂ 粒子の確認やその形状の違いは認められなかった。しかし、EDS を使用して各試料の化学組成の均質性を評価したところ、表 2 に示したように試料 B の偏析が一番大きく、試料 C は Si 組成のばらつきが認められた。他の試料では測定精度内で偏析は確認されなかった。

得られた乾燥ゲルの DTA 測定の結果を図 3 に示す。ゾル-ゲル法による試料 A から E までいずれの試料でも 970~990°C の温度で、結晶化による発熱ピークが観察された。

各試料の結晶化ピークと温度との関係と比較すると Al 濃度の減少につれて結晶化ピークが低温側にシフトしていることが

Table 2. Average and Standard Deviation of Compositions for Cordierite Precursors* Prepared by Sol-Gel Method, According to EDS Study

Sample	Nominal mass%			Average mass%			Standard Deviation		
	Mg	Al	Si	Mg	Al	Si	Mg	Al	Si
A	13.86	33.47	52.67	12.40	31.76	55.84	3.08	1.18	3.70
B	13.81	34.16	52.03	12.90	33.06	54.05	4.01	4.86	6.25
C	13.77	34.83	51.40	14.95	31.68	53.37	3.61	1.98	4.83
D	13.72	35.50	50.78	13.69	33.29	53.02	3.29	1.82	3.24
E	13.68	36.16	50.16	10.46	33.94	55.60	0.68	2.28	2.09

*Powders dried at 120°C for 24 hours.

Fig. 3. DTA curves for cordierite gels dried at 120°C for 24h.

分かる。これらの結晶化ピークは、後述のX線回折の結果から考えると、アモルファスから μ -コーディエライト相への結晶化によるピークであるとみられた。また、1000°C以上の発熱ピークは μ -コーディエライト相から α -コーディエライト相への相転移によるピークであるとみられ、試料B, Cでは緩やかなDTA曲線以外の結晶化ピークは認められないが、Al濃度が一番低い試料Aでは1005°C付近の低温で α -コーディエライト相への相転移によるピークが観察された。試料A, D, EのDTA曲線の傾向は従来の報告^{16), 17)}の傾向と一致しているが、試料BとCではそれぞれ1060°Cと1080°Cの小さいピーク以外に1000°C以上の μ 相から α 相への相転移によると思われるピークが明確に観察されなかった。それは前述したEDSの定性分析の結果から、試料BとCの前駆体中の元素の不均質性とその結晶化挙動に大きな差を引き起こしたと思われる。前駆体中の不均質性が μ 相から α 相への相転移を部分的に起こし、1000°C以上ではDTA曲線の緩慢な変化として現れたと考えられる。溶融法による試料Fでは868°Cの温度で吸熱ピークが現れた。この吸熱ピークは、溶融法で作製したコーディエライトガラスの熱分析(DTA)でみられる典型的な吸熱ピークであり¹⁸⁾、コーディエライトガラス粉末のガラス転移温度に関係していると思われる。更に、941°Cの低温で結晶化による発熱ピークがみられた。出発原料である各酸化物の混合状態がゾル-ゲル試料に比べて不均一であるため、結晶化の際にSi-richな領域において比較的に低温で μ -コーディエライト相が部分的に析出するためと考えられる。しかし、 μ 相から α 相への相転移によるピークは確認されなかった。後述のX線回折の結果から考えると固相反応によって析出した結晶相は μ 相以外にも共存相が存在しており、 μ 相から α 相への相転移は μ 相のみ

を経由して起こらずに、その共存相との固相反応からも起こると思われる。そのために本研究のDTA測定の温度範囲(1100°C)では確認できなかった。

X線回折パターンから結晶相を同定してみると、ゾル-ゲル法のすべての試料が850°Cまではアモルファス状態であるが、温度の上昇とともに準安定相の μ -コーディエライト相が析出し、その後に安定な α -コーディエライト相に転移した。まず、950°Cで1h熱処理した後のX線回折分析結果からは図4に示したように、いずれの試料でも μ -コーディエライト相が主な相として存在していることが分かる。しかし、Al濃度が一番少ない組成の試料Aでは、この温度から早くも α -コーディエライト相への転移が始まったことが確認された。この結果は、試料Aで μ から α -コーディエライト相への転移によると考えられる、高温側の結晶化ピークが最も低温で現れたDTAの結果とよく一致することになる。試料BからEまでは μ -コーディエライト相以外の中間相や単独相などの析出はみられなかったが、溶融法の試料Fでは、 μ -コーディエライト相を主にして α -コーディエライト相やムライト相が析出していることが認められた。これらの結果は溶融法の試料がゾル-ゲル法の試料に比べて不均一であることを示している。次の図5では、1000°Cの熱処理後のX線回折パターンを示す。この結果からは μ -コーディエライト相は減少し、 α -コーディエライト相は増加し、Al-richな組成で、組成の均質性の高い試料D, Eでは、この温度で完全に α -コーディエライト相へ転移を済ませ、 α -コーディエライト相の単独相と認められた。しかしながら、950°Cですでに α -コーディエライト相への転移が始まった試料Aやその他の試料B, Cでは、 α -コーディエライト相の結晶の増加が認められたが、まだ μ -コーディエライト相が主相とし

Fig. 4. X-ray diffraction patterns for cordierite gels heated at 950°C for 1h.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns for cordierite gels heated at 1000°C for 1h.

て存在した。 μ -コーディエライト相は β -石英固溶体とも呼ばれ、初期段階にシリカの量の多い μ -コーディエライト相固溶体が析出する。次に結晶化の過程で Mg^{2+} イオンと Al^{3+} イオンとの同型置換が起こって、その後に α -コーディエライト相への転移が進むので¹⁰⁾、Al/Si 比が一番小さい試料 A で μ -コーディエライト相の析出が最も低温で起こり、950°C で早くも α -コーディエライト相への転移が始まった。しかし、 μ -コーディエライト相から α -コーディエライト相への転移は遅く、1000°C、1h の熱処理では α -コーディエライト相への完全な転移はできなかったと思われる。一方、Al-rich な試料では、初期結晶化はより高温で起こったが、初期段階から Al イオンの多い環境が作られる。コーディエライト結晶構造で環状のシリカ網目構造の中に、より多くの Al 原子が導入されることによって、 Al^{3+} イオンは環状中の Si サイトを、間隙サイトを占めていた Mg^{2+} イオンは Al^{3+} イオンとの同型置換により、層状中のサイトを占有して α -コーディエライト相の構造に最も近い構造を取り、 μ -コーディエライト相から α -コーディエライト相への完全な転移が1000°Cの低温かつ短時間で起こったと考えた。

熱処理の温度を1050°Cまで上げてゆくと、ゾル-ゲル法によって合成した試料では、 μ -コーディエライト相の結晶ピークが消失し、ほとんどが α -コーディエライト相に転移した(図6)。しかし、EDSの結果から前駆体中の元素の均質性が一番低い試料 B では1050°Cでも μ -コーディエライト相の最強ピークが残されており、 μ -コーディエライト相から α -コーディエライト相への完全な転移は、より高温の焼成過程が必要と思われる。化学量論量に比較的近い配合組成の試料 B では、化学量論的組成の部分と Si-rich な組成の部分が、化学的に分離して不均質性を引き起こしたために1050°Cの焼成温度にもかかわらず、 μ -コーディエライト相が残存していることが分かった。ゾル-ゲル法によるコーディエライトの合成における前駆体中の元素の均質性は、結晶化挙動に大きな影響を与えることが分かった。一方、熔融法の試料 F は、950°Cの X 線回折パターンより μ -コーディエライト相のピークの強度は弱くなり、 α -コーディエライト相の強度は強くなったが、まだ μ -コーディエライト相が主な相として存在していることから、中間生成相の μ -ライト相が α -コーディエライト相の成長を妨げて、この温度の範囲では α -コーディエライト相への完全な転移は起こらないと考えられた。以上の X 線回折の分析結果を表3にまとめた。

次の図7は密度測定の結果を示す。Al 濃度の増加に伴って相対密度は増加した。焼成温度との関係からみると、すべての試料は850°Cから900°Cにおいて急激に密度が大きくなった。

Fig. 6. X-ray diffraction patterns for cordierite gels heated at 1050°C for 1h.

Table 3. Results of the XRD Analysis of Samples Heat-Treated at Different Temperatures for 1h (a : amorphous, M : mullite, μ , α -cordierite)

Sample	Heat-treating Temperature					Relative density*
	dried	850°C	950°C	1000°C	1050°C	
A	a	a	$\mu \gg \alpha$	$\mu > \alpha$	α	80.2%
B	a	a	μ	$\mu > \alpha$	α	77.8%
C	a	a	μ	μ, α	α	85.2%
D	a	a	μ	α	α	90.5%
E	a	a	μ	α	α	93.0%
F	a, M	a, M	$\mu \gg \alpha, M$	$\mu \gg \alpha, M$	$\mu > \alpha, M$	73.1%

*sintered at 1050°C for 1 hour.

Fig. 7. Effect of sintering temperature on bulk density of cordierite gel-compacts, sintered for 1h in air.

コーディエライトゲルは結晶化以前に粘性流動によって緻密化が進行し、その後に結晶化することが知られており¹⁹⁾、1.0 mol% Al-rich な試料 E を除いた他の試料では、950°Cまでは徐々に大きくなるか、あるいは900°Cと同じ程度の密度値を示した。それに対して試料Eでは、900°Cから950°Cにおいては密度の減少がみられた。これは試料Eでは900°Cまで緻密化が進んで結晶化し、950°Cでは μ -コーディエライト相から α -コーディエライト相へ相転移するときの体積膨張によって相対的に密度が減少したと考えられる。その後、950°C以上の温度では温度の上昇とともに密度が高くなり、1050°Cでは、本研究で一番高い相対密度(93%)を示した(表3)。X 線回折結果から α -コーディエライト相への完全な転移が他の試料より低温で起こった試料Eが、最も焼結が進んでいることが分かった。反面、熔融法の試料 F では、900°C以上の温度ではほぼ一定な密度値を示した。これは温度の上昇にもかかわらず、 α -コーディエライト相と共存している中間相が成長し、緻密化を妨害したためであると考えられる。

以上の結果より前駆体段階での Al/Si 比率の変化、ならびに組成の均質性は結晶化挙動に影響を与えることが分かった。また、Al/Si の比を増加することによって α -コーディエライトを1000°Cの低温で合成することが可能であった。

4. 結 論

ゾル-ゲル法によって合成したコーディエライトセラミックスは Al/Si 比率の変化により異なった結晶化挙動を示した。

(1) Al/Si 比が小さい試料では μ 相の析出が最も低温で起こり、950°Cで α 相への転移が始まったが、 μ 相から α 相への完全な転移はより高温を必要とし、1050°Cに達して α 相の単相になった。

(2) Al/Si 比を増加させてゆくと、 μ 相の初期結晶化はより高温で起こるが、 μ 相から α 相への完全な転移は1000°C以下の低温で起こった。

(3) Al/Si 比が大きく均一なゲル組成の試料は最も緻密化が進んでおり、1050°Cで約93%の相対密度を示した。

(1993年10月日本セラミックス協会第6回秋季シンポジウム発表)

文 献

- 1) R. R. Tummala, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**, 752-58 (1988).
- 2) Y. Shimada, Y. Kobayashi, K. Kata, M. Kurano and H. Takamizawa, *IEEE Trans. on Compon., Hybrids, Manuf. Tech.*, **13**, 751-58 (1990).
- 3) R. R. Tummala, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 895-908 (1991).
- 4) K. Niwa and Y. Takeda, *Fujitsu Sci. Technol. J.*, **27**, 179-86 (1991).
- 5) D. R. Bridge, D. Holland and W. McMillan, *Glass Technol.*, **26**, 286-92 (1985).
- 6) S. H. Knickerbocker, A. H. Kumar and L. W. Herron, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**, 90-95 (1993).
- 7) E. A. Giess, J. P. Flechter and L. W. Herron, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 549-52 (1984).
- 8) T. J. Clark, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 837-46 (1986).
- 9) W. Zdaniewski, *J. Mater. Sci.*, **8**, 192-202 (1973).
- 10) W. Zdaniewski, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 163-69 (1975).
- 11) T. I. Barry, J. M. Cox and R. Morrell, *J. Mater. Sci.*, **13**, 594-610 (1978).
- 12) B. H. Mussler and M. W. Shafer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1459-62 (1985).
- 13) K. Kata and Y. Shimada, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 570-76 (1992).
- 14) L. G. Hubert-Pfalzgraf, O. Poncelet, R. Papiernik, S. Boulmaaz and C. Sirio, "Eurogel '91", Ed. by S. Vilminot, R. Nass and H. Schmidt, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1992) pp. 293-99.
- 15) M. Okuyama, T. Fukui and C. Sakurai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 153-60 (1992).
- 16) U. Selvaraj, S. Komarneni and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3663-69 (1990).
- 17) B. J. J. Zelinski, B. D. Fabes and D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 307-13 (1986).
- 18) U. Selvaraj, S. Komarneni and R. Roy, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3689-92 (1991).
- 19) C. Gensse and U. Chowdhry, "Better Ceramics through Chemistry II", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **73**, Ed. by C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, Materials Research Society, Pittsburgh (1986) pp. 693-703.