



질화규소와 실리케이트계 유리의 젖음성에 관한 연구

안 병 국*

*전북대학교 공과대학 신소재공학부 / 신소재개발연구센터

A Study for Wettability of Silicate Glasses on Silicon Nitride

*Byung-Guk Ahn

*Faculty of New Materials Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

Abstract

For the accumulation of a fundamental knowledge about the behavior of glass solder during the joining of ceramics, the wettability of solder on silicon nitride have been measured by sessile drop method. $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ glass solder and oxynitride glass solders were selected as examples while silicon nitride which were used as substrates. Contact angle of solder on silicon nitride didn't decrease with time at high nitrogen content in the solder, but low nitrogen content in solders have the time-dependent property. Reason which contact angle of low nitrogen content in solders decrease on silicon nitride was that diffusion of nitrogen take place between solder and silicon nitride.

(Received February 22, 2002)

Key Words : Wettability, Silicon nitride, Glass solder, Oxynitride glass solder, Sessile drop method, Contact angle, Work of adhesion, Nitrogen content, Diffusion of nitrogen

1. 서 론

질화규소와 탄화규소 등을 필두로 하는 비산화물계 세라믹스는 금속에 비하여 고온강도, 내열충격성, 내마모성, 열전도성 등이 양호하기 때문에 고온용 재료로서 각광을 받아 가스터빈, 자동차 엔진의 터보차저, 열교환기 및 전자기판의 방열판 등에 응용개발이 진행¹⁾되고 있다. 이들 비산화물계 세라믹스의 우수한 기능을 발휘시키기 위하여는, 단순한 형상에서 복잡한 형상으로 조립할 필요가 있어서, 이들의 접합기술 개발이 필수적^{2,3)}이다.

질화규소의 접합은 고상확산법(Solid state diffusion)⁴⁾, 핫프레스법(Hot press)^{5,6)}, 활성금속법(Active metal)⁷⁾, 유리 솔더법(Glass solder)^{8,9)} 등이 제안되어 실용화되고 있다. 그중 실리케이트계 유리 솔더를 이용하여 접합할 때, 질화규소 중의 질소가 솔더로 사용된 실리케이트계 유리로 확산되면, 접합층이 옥시나이트라이드 유리(Oxynitride glass)로 변화되어 접합층을 강화시킨다고 보고¹⁰⁾하고 있다. 그러나 접합

층 내의 질소농도에 대한 정량적인 연구 및 솔더의 질소농도를 변화시켜 접합을 시도하여 질소의 확산에 대한 효과를 분석한 연구는 찾아볼 수 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 계 유리를 질화규소 접합의 솔더로 사용하기 위한 기초연구로서, 질소농도가 다른 3종류의 실리케이트계 유리를 준비하여 질화규소와의 젖음성을 조사하였다. $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 계는 내화물의 주요 구성성분으로 융점이 비교적 낮고, 열팽창계수도 질화규소와 비슷한 조성이 존재¹¹⁾한다. 젖음성 측정은 원주형 실리케이트계 유리를 질화규소위에 놓고 온도와 시간을 변화시키면서 그 형태를 정적법(Sessile drop method)으로 관찰하였다. 이러한 방법으로 접촉각 및 표면장력, 부착일 등을 구하여 질화규소와 실리케이트계 유리의 젖음성(Wettability)을 평가하였으며, 솔더와 질화규소의 접합계면을 관찰하여 젖음성과 화학반응과의 관계를 검토하였다. 이 젖음성은 접합계면의 접착성을 추정하는데 중요한 인자로서, 세라믹스의 접합뿐만 아니라 복합재료의 제조에서도 유용하게 이용될 수 있다.

2. 실험방법

2.1 질화규소와 유리 솔더의 제조

본 연구에 사용된 질화규소는 상압소결품으로, 조성은 Table 1과 같다. 실리케이트계 유리는 $49\text{SiO}_2-24\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{MgO}-7\text{ZrO}_2$ 을 기본조성으로 하고, 질소농도를 변화시키기 위하여 SiO_2 의 일부를 Si_3N_4 로 대체하였다. $(49-4.5\chi)\text{SiO}_2-24\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{MgO}-7\text{ZrO}_2-\chi\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 식으로부터 χ 를 0, 1, 2로 변화시킨 것을 각각 ON-0, ON-1, ON-2 솔더라 하였다. 솔더의 제조는 SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 특급시약 분말을 이용하여 혼합한 후, BN 라이닝한 흑연 도가니를 이용하여 질소분위기중에서 가열·용융한 후 급냉하였다. 흑연 도가니에 장입시의 조성을 Table 2에, 솔더로 제조된 상태의 조성을 Table 3에 나타내었다. 젖음성 측정용 시료는 원형 스텐을 이용한 선반으로 직경 3mm, 높이 2mm, 무게 약 0.04g의 원주형으로 가공하였다.

Table 1 Chemical compositions of Si_3N_4 ceramics used in the experiments

Composition	Si_3N_4	Al_2O_3	MgO	CaO
wt%	92	5.0	2.5	0.4

Table 2 Chemical compositions(wt%) of solders in batch conditions

Solder	SiO_2	Si_3N_4	Al_2O_3	MgO	ZrO_2	N
ON-0	49	0	24	20	7	0
ON-1	44.5	4.5	24	20	7	1.76
ON-2	40	9	24	20	7	3.50

Table 3 Analyzed chemical compositions of solders

Solder	Analyzed chemical composition (wt%)					
	Si	Al	Mg	Zr	O	N
ON-0	22.26	13.22	12.45	5.01	47.06	0
ON-1	21.67	14.49	12.80	5.62	44.01	1.41
ON-2	22.43	13.14	11.94	5.47	43.97	3.05

2.2 젖음성 측정

정적법(Sessile drop method)에 의한 젖음성의 측정장치를 Fig. 1에 나타내었다. 선반가공한 원주형 솔더를 경면연마한 질화규소위에 놓고 대기중에서 적외선 복사 가열로를 이용하여 가열하였다. 적외선 복사 가열로는 적외선 램프의 열용량이 작기 때문에 온도제어에

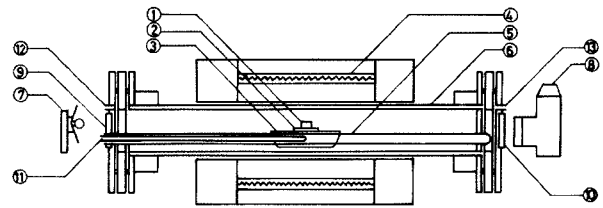


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for sessile drop method.

- ① Glass solder
- ② Si_3N_4 substrate
- ③ Alumina boat
- ④ Infrared lamp
- ⑤ Support tube
- ⑥ Silica tube
- ⑦ Flash bulb
- ⑧ Camera
- ⑨ Window for lighting
- ⑩ Observation window
- ⑪ Thermocouple
- ⑫ Gas inlet
- ⑬ Gas outlet

대한 응답이 빠르고, 급속 가열에 적합하나, 반사경의 초점심도가 낮아 노의 중심 5mm ϕ 안에서 온도편차는 $\pm 10^\circ\text{C}$ 정도로 큰 편이었다.

젖음성 측정은 설정한 온도까지 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온한 후 액적의 형상을 촬영하는 방법을 사용하였다. 접촉각 및 시료의 형상은 촬영한 필름을 20배로 확대한 상을 이용하여 측정하였다. 이 때 접촉각이 90° 보다 작은 경우, 액적의 형상으로부터 접촉각을 직접 구하였고, 접촉각이 90° 보다 큰 경우, 액적의 형상에서 측정된 값으로부터 Bashford와 Adams의 표와 식¹²⁾을 이용하여 접촉각을 구하였다. 또한 젖음성 측정이 끝난 시료의 단면을 SEM/EDX로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 솔더의 질소농도에 따른 접촉각의 변화

활성금속법, 유리 솔더법 등의 고상-액상계 접합은 세라믹스와 솔더의 접합계면에서 화학반응을 일으켜 그 결합력으로 접합한다. 이러한 화학적 상호작용은 분자가 충분히 접근한 상태에서 일어난다. 즉 고상확산법, 핫플레스법 등의 고상-고상계 접합은 가압에 의하여 접합계면을 가능한한 밀착시킬 필요가 있는 것에 반하여 고상-액상계 접합은 액상이 고상에 충분히 젖을 필요가 있다.

Fig. 2에 측정온도에 따른 접촉각의 변화를 나타내었다. 여기에서 접촉각은 시료가 측정온도에 도달한 때의 값이다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 솔더 내 질소농도가 조금만 달라도 젖음성에 큰 차이가 있음을 알 수 있다. ON-0 솔더(0%N)와 ON-1 솔더(1.41%N)의 경우, 1400°C 부터 접촉각이 저하되었으나, 질소농

도가 높은 ON-2 솔더(3.05%N)의 경우, 1500°C까지 접촉각은 일정한 값을 유지하였으나, 1600°C에서부터 저하되었다.

또한 Fig. 3에 접촉각의 시간 의존성을 나타내었다. 1300°C에서는 질소농도에 관계없이 시간이 경과되어도 접촉각이 변화하지 않았으나, 1500°C에서는 ON-0 솔더와 ON-1 솔더는 시간의 경과에 따라서 접촉각이 서서히 감소하였다. 그러나, 질소농도가 높은 ON-2 솔더(3.05%N)는 60분 경과하여도 접촉각의 변화는 없었다. 질소농도가 낮은 ON-0 솔더(0%N) 및 ON-1 솔더(1.41%N)의 경우, 시간의 경과에 따라 접촉각이 감소하는 것은 질화규소와 솔더의 계면에서 화학반응이 일어나 솔더의 계면장력 γ_{SL} 을 감소시키기 때문¹³⁾으로 생각된다.

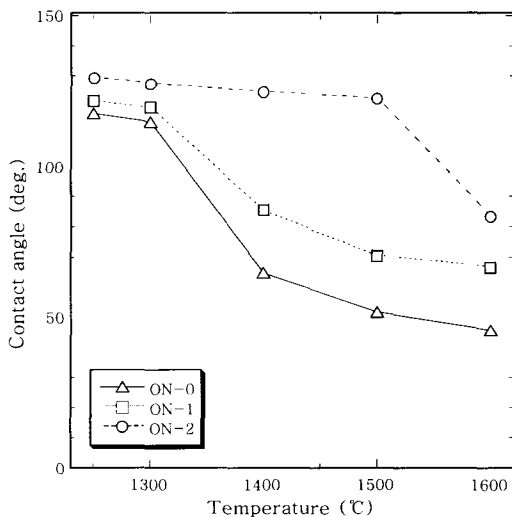


Fig. 2 Contact angle of silicate glass solders on silicon nitride as a function of temperature

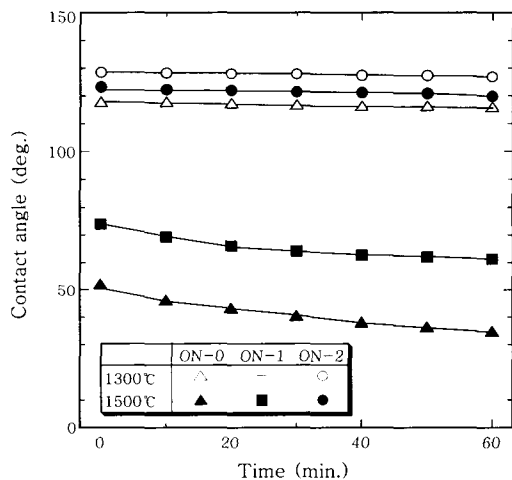


Fig. 3 Contact angle of silicate glass solders on silicon nitride as a function of time

3.2 솔더의 질소농도에 따른 표면장력 및 부착일의 변화

계면에서 물리적 의미의 접합성은 부착일로 평가될 수 있는데, 이 부착일은 접촉각과 표면장력으로 계산된다. 접합계면에서 화학반응이 일어나는 경우, 반응 정도에 따라 액적의 형상이 달라져 액적의 참 표면장력은 계산할 수 없게 된다. 따라서 본 연구에서 계산한 표면장력은 접합계면에서 반응이 일어나지 않았을 조건 즉, 측정온도에 도달한 순간의 값을 사용하였다. Table 4에 실리케이트계 유리의 표면장력을 측정된 결과를 나타내었다. 표면장력은 Table 4에 나타낸 바와 같이 질소농도가 높아짐에 따라 증가하였다. 실리케이트계 유리의 표면장력은 조성에 따라서 상당히 차이가 있으나, SiO₂-MgO-Al₂O₃계에서는 350~450dyne/cm 정도라고 보고¹⁴⁾되어 있어, 본 연구결과와 유사한 경향을 나타내고 있다.

접촉각과 표면장력으로부터 계산된 부착일을 Table 4에 나타내었다. 부착일은 표면장력보다 접촉각의 기여분이 크기 때문에 접촉각이 작은 ON-0 > ON-1 > ON-2 솔더순으로 나타났다.

일반적으로 부착일의 값이 클수록 큰 접합강도를 가지므로¹⁵⁾ 질소농도가 낮은 솔더를 사용하는 편이 더 높은 접합강도를 가질 것으로 예상된다.

또한 접합시 고려해야 할 중요한 인자의 하나는 접합 과정에서 발생하는 잔류응력이다. 잔류응력은 솔더와 질화규소의 열팽창계수 차이와 접합온도와 실온의 차이에 비례하므로 접합온도가 낮을수록, 열팽창계수의 차이가 작을수록, 접합계면에 존재하는 잔류응력은 작

Table 4 Surface tension and work of adhesion of solders as a function of nitrogen content in the glass at 1300°C

Physical property	ON-0	ON-1	ON-2
Surface tension (dyne/cm)	382	393	417
Work of adhesion (dyne/cm)	220	198	159

Table 5 Average coefficient of thermal expansion of glasses and Si₃N₄

Solder	Average coefficient of thermal expansion ($\alpha \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)				
	50~200	50~400	50~600	50~800	50~1000
ON-0	36.0	40.8	43.2	47.0	-
ON-1	31.4	36.9	38.4	41.5	-
ON-2	26.5	31.0	32.3	35.0	-
Si ₃ N ₄	27.7	30.4	32.4	33.9	35.0

아진다. 본 연구에서는 질화규소와 $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 계 솔더의 열팽창계수를 측정하여 Table 5에 나타내었다. 솔더의 열팽창계수는 솔더내 질소농도가 높을수록 작아지는 경향을 보였다. 이러한 결과로부터 질소농도가 높을수록 질화규소와 솔더의 계면에 발생하는 잔류응력은 작을 것으로 생각된다.

3.3 솔더의 질소농도에 따른 질화규소와 솔더와의 반응

Mecartney 등¹⁶⁾에 의하면 질화규소와 실리케이트계 솔더 사이의 반응은 다음과 같이 2단계로 나뉘어진다. 즉, 초기에는 솔더가 질화규소의 입계에 침투하여 입계에 존재하는 비정질을 용해시키며, 반응이 진행되면 질화규소의 일부가 솔더에 용해되어 옥시나이트라이드 유리(Oxynitride glass)를 생성한다. 이들 반응은 온도와 시간에 의존한다. 또한 반응이 더욱 진행하여 솔더 중에 용해된 질화규소의 양이 많다면 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 결정물을 정출시킨다.

Fig. 4에 측정온도에 따른 질화규소와 ON-0 솔더(0%N) 계면의 반응현황을 나타낸다. 1300°C의 경우, 접합계면은 거의 반응하지 않았으나, 1400°C일 때에는 솔더가 질화규소의 입계에 침투하여 계면부근의 결정을 분리하기 시작하고 있으며, 1500°C에서는 솔더가 질화규소의 입계를 상당히 녹여 솔더내로 분리된 질화규소 결정이 많아졌다. 이러한 결과는 ON-0 솔더의 젖음성 측정에서 예상된 바와 같이, 측정온도가 높아질수록, 즉 접촉각이 작을수록, 접합계면에서 솔더가 질화규소 입계를 용해시키는 양이 많아짐을 의미한다.

Fig. 5에 1500°C에서 솔더 내 질소농도에 따른 질화규소와 솔더 계면의 반응 차이를 나타내었다. ON-0 솔더(0%N)와 ON-1 솔더(1.41%N)의 경우, 솔더가 상당량의 질화규소의 결정입계를 용해시키고 있다. 그러나, 질소농도가 높은 ON-2 솔더(3.05%N)

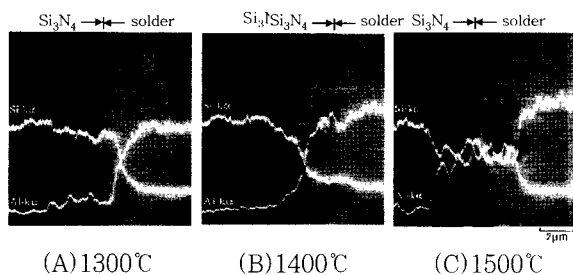


Fig. 4 Microstructure and Si and Al distribution of Si_3N_4 / ON-0 solder at interface region as a function of temperature (20min.)

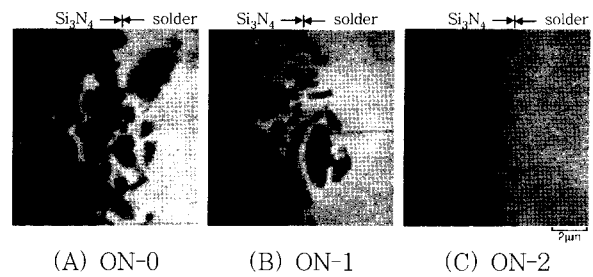


Fig. 5 Microstructure of Si_3N_4 / solder interface region as a function of nitrogen content in the glass (1500°C, 20min.)

의 경우, 솔더는 접합계면에 약간 침투하고 있으나, 질소농도가 낮은 ON-0, ON-1 솔더보다는 용해시킨 양은 상당히 적었다.

Loehman 등¹⁷⁾은 Y_2O_3 와 Al_2O_3 를 소결조제로 질화규소를 소결할 때, 질화규소의 결정입계에 존재하는 비정질의 질소농도는 2.5~4wt% 정도라고 보고하고 있다. 이러한 비정질은 소결과정 중에 소결조제와 질화규소의 반응에 의하여 생성된 것이다. 본 연구의 ON-0 솔더(0%N)와 ON-1 솔더(1.41%N)의 질소농도는 질화규소 입계에 존재하는 비정질의 질소농도보다 상당히 낮아 질화규소로부터 솔더로 질소의 확산이 일어날 수 있다. 그러나, 질소농도가 높은 ON-2 솔더(3.05%N)의 경우, 질화규소 결정입계 비정질의 질소농도와 솔더 사이의 질소농도가 차이가 거의 없을 것이므로 질화규소에서 솔더로 질소의 확산은 적을 것으로 생각된다.

따라서 접합계면에서 3µm 떨어진 곳의 질소농도를 측정하여 솔더내 질소농도의 차이에 따른 질소의 확산 정도를 평가하였다. Table 6에 측정된 결과를 나타내었다. Table 6에서 알 수 있는 바와 같이 ON-0 솔더(0%N)와 ON-1 솔더(1.41%N)의 경우, 가열온도가 높아질수록 질소농도는 상당히 증대되었으나, ON-2 솔더(3.05%N)의 경우, 가열온도가 높아져도 질소농도는 약간 증가하였다. 이것은 질화규소 결정입계에 존재하는 질소농도와 차이가 큰 ON-0 솔더와 ON-1 솔더는 질소의 확산에 대한 구동력이 크므로

Table 6 Nitrogen content in the interface as a function of temperature

Solder	Initial content	Temperature (°C)		
		1300	1400	1500
ON-0	0	0.41	1.32	1.43
ON-1	1.41	1.64	2.16	2.39
ON-2	3.05	3.14	3.21	3.33

상당량의 질소의 확산이 일어난다. 그러나, 질소농도가 높은 ON-2 솔더는 질화규소 결정입계에 존재하는 질소농도는 Loehman의 결과와 같이 솔더의 질소농도보다 약간 높아 질소의 확산에 대한 구동력이 작아 질소의 확산은 적게 일어난 것으로 생각된다. 물론 솔더내의 질소농도는 접합계면에서 멀어질수록 감소한다. 이 때문에 솔더 내 질소농도가 높을수록 열팽창계수가 작아져, 질화규소와 솔더의 열팽창계수의 차이는 중심부로 갈수록 연속적으로 증가하는 이상적인 접합구조를 가질 수 있다.

또한 본 연구에 이용된 솔더의 미소 비커스경도를 측정하였다. 경도값은 질소농도가 높아짐에 따라 ON-0 솔더(0%N)는 6.8GPa, ON-1 솔더(1.41%N)는 7.2GPa, ON-2 솔더(3.05%N)는 8.1GPa로 급격히 증가하였다. 이러한 결과는 Homeny¹⁸⁾, Mukerji¹⁹⁾ 등의 연구결과와 일치한다. 따라서, ON-0 솔더와 ON-1 솔더를 사용한 경우, Table 7에 나타난 바와 같이 질화규소에서 솔더로 질소가 확산되어, 접합이 끝난 솔더층은 상당히 강화되었을 것으로 생각된다.

한편, 질화규소와 ON-0 솔더의 계면에서 솔더쪽으로 3 μ m 떨어진 곳의 조성을 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 1500 $^{\circ}$ C 이하에서 측정된 모든 조성은 초기의 조성과 유사하였으나, Mg와 Si는 1600 $^{\circ}$ C에서 초기의 조성보다 상당히 감소하였다. 이러한 원인은 식 (1), (2)에 나타난 바와 같이 질화규소와 솔더가 반응하여 솔더 성분중 일부가 휘발²⁰⁾되어 Mg와 Si의 농도가 감소하였을 것으로 생각된다.

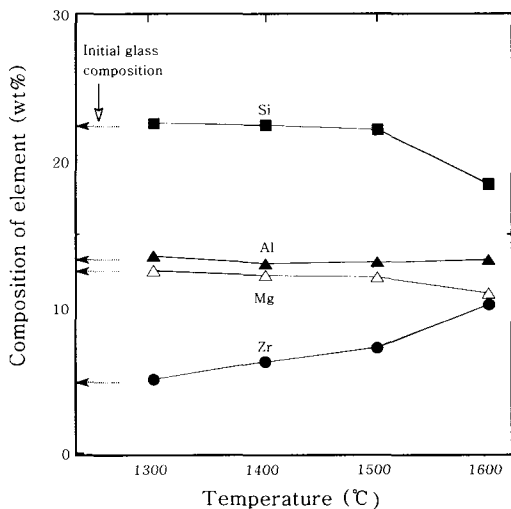
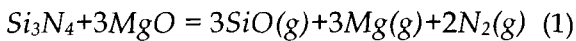


Fig. 6 Chemical composition of interface as a function of temperature using oxide glass

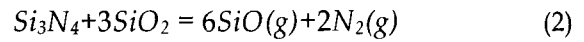


Fig. 7에 1600 $^{\circ}$ C에서 20분간 유지한 질화규소와 솔더의 계면조직을 나타내었다. ON-0 솔더(0%N)와 ON-1 솔더(1.41%N)의 경우, 접합계면에서 상기의 반응에 따른 가스 방출 흔적으로 생각되는 공공이 관찰되었으나, 질소농도가 높은 ON-2 솔더(3.05%N)의 경우, 공공이 전혀 관찰되지 않았다. 이것은 솔더내의 질소농도가 높으면 1600 $^{\circ}$ C에서도 솔더의 점도가 높게 되어²¹⁾ 식 (1), (2)의 반응속도가 늦게 되어 공공의 발생이 지연되었을 것으로 생각된다.

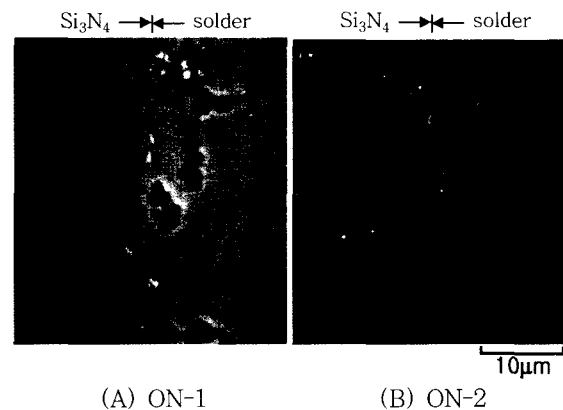


Fig. 7 Microstructure of Si₃N₄ / solder interface region as a function of nitrogen content in the glass (1600 $^{\circ}$ C, 20min.)

4. 결 론

SiO₂-MgO-Al₂O₃계 유리를 질화규소 접합의 솔더로서 이용하기 위한 기초지식을 얻기 위하여, 질소농도가 다른 3종류의 실리케이트계 솔더를 제작하여 질화규소와의 젖음성을 측정하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) 1250~1600 $^{\circ}$ C의 범위에서 측정온도가 높아질수록, 접촉각은 감소하였다. 솔더중 질소농도가 높을수록 측정온도에 따른 접촉각의 변화는 적었다. 또한, 동일온도에서 솔더내 질소농도가 높을수록 접촉각은 큰 값을 나타내었다. 이는 측정온도가 높아질수록, 질화규소와 솔더의 반응이 증대되었고, 질소농도가 높을수록, 질화규소와 솔더 사이의 반응은 적었기 때문이다.

2) 질소농도 0~3.05%의 범위에서 솔더내 질소농도가 높아질수록, 표면장력은 증가하고, 부착일은 감소하였다. 또한 솔더내 질소농도가 높아질수록, 열팽창계수는 감소하고, 경도는 증가하였다.

3) 질화규소 결정입계의 비정질에 존재하는 질소농

도와 차이가 큰 ON-0 솔더(0%N)와 ON-1 솔더(1.41%N)는 질화규소에서 솔더로 질소의 확산이 상당히 일어나 솔더내 질소농도를 높혀 솔더가 강화되었다. 그러나, 질화규소 결정입계의 비정질에 존재하는 질소농도와 차이가 작은 ON-2 솔더(3.05%N)의 경우, 질소의 확산은 매우 적었다. 또한, 질소농도가 높을수록 열팽창계수가 작아지고, 질소농도는 접합계면에서 멀어질수록 서서히 낮아져 접합시 이상적인 응력구조를 가질 수 있다.

참 고 문 헌

1. N.Iwamoto and T.Suga : Proceedings of MRS international Meeting on Advanced Materials, Metal-Ceramic Joint, 1988 Materials Research Society
2. N.Iwamoto and T.Suga : Joining Engineering of Ceramics, 1990, Nihonkogyoshinnbun (in Japanese)
3. R.Hayami : Bonding & Joining Technology of Ceamics, 1985, CMC (in Japanese)
4. T.Kaba, M.Shimada, M.Koizumi : J. Am. Ceram. Soc., **66**(1983), C-135
5. P.F.Becher and S.A.Halen : Am. Ceram. Soc. Bull., **58**(1979), 582
6. T.Iseki, K.Karakuwa and H.Suzuki : J. Mater. Sci., **15**(1980), 1049~1050
7. M.G.Nicholas : Proceedings of MRS international Meeting on Advanced Materials, Metal-Ceramic Joint, 1988, Materials Research Society, 49
8. S.Kanzaki and H.Tavata : Yogyo-Kyokai-Shi, **91**(1983), 520~522 (in Japanese)
9. Y.Owada, K.Kobayashi : Yogyo-Kyokai-Shi, **92**(1984), 693~698 (in Japanese)
10. N.Iwamoto, N.Umesaki and Y. Haibara : Yogyo-Kyokai-Shi, **94**(1985), 880~886(in Japanese)
11. H.Yamazaki : Handbook of Glasses, 1975, Asakura Syotenn(in Japanese)
12. F.Bashford and J.C.Adams : An Attempt to test Theories of Capillarity, 1883, Cambridge Univ. Press, London
13. B.G.Ahn and U.Shiraishi : Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku Univ., **45-1** (1988), 77(in Japanese)
14. N.P.Bansal and R. H.Doremus : Handbook of glass properties, 1986, Academic press
15. J.T.Klomp : Fundamentals of diffusion bonding, edited by Ishida.Y., 1991, Elsevier Science Publisher, 3
16. M.L.Mecarteny, R.Sinclair and R.E.Loeman : J. Am. Ceram. Soc., **68**(1985), 472
17. R.E.Loehman : J. Am. Ceram. Soc., **63**(1980), 144
18. J.Homeny and D.L.McGarry : J. Am. Ceram. Soc., **67**(1984), C225
19. J.Mukerji, P.K.Das and D.Chakraborty : Am. Ceram. Soc. Bull., **66**(1987), 1616
20. R.D.Brittain, S.M.Johnson, R.H.Lamoreaux and D.J.Rowcliffe : J. Am. Ceram. Soc., **67**(1984), 522
21. M.Harada : Master thesis of Tohoku University in Japan, 1991, (in Japanese)