

مدل سینتیکی اکسیداسیون پودر AlN

حمید عبدلی، حمیدرضا فرنوش، محسن قنبری، سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد
habdoli@alum.sharif.edu

پژوهشگاه مواد و انرژی

چکیده:

در این پژوهش، رفتار سینتیکی اکسیداسیون ایزوترم پودر AlN در دماهای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به وسیله ترموگراویمتری بررسی شد. برای بیان تغییرات وزنی محصولات واکنش، از کسر واکنش (ξ) بر حسب زمان اکسیداسیون، استفاده شد. مدل جدیدی برای سینتیک اکسیداسیون ایزوترم پودر AlN ارائه شد. بر اساس این مدل تغییرات انرژی اکتیواسیون ظاهری معادل ۱-280 kJ mol حاصل شد.

کلیدواژه:

اکسیداسیون ایزوترم، پودر AlN، ترموگراویمتری، مدل سینتیکی.

۱- مقدمه

به جهت خواص فیزیکی عالی پودر AlN مانند هدایت حرارتی بالا ($320 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)، ضریب انبساط حرارتی پایین ($3/26 \text{ gcm}^{-3}$)، مقاومت الکتریکی بالا ($> 4 \times 10^8 \text{ } \Omega\text{cm}^{-1}$)، پایداری حرارتی بالا ($T_m > 2750^\circ\text{C}$) و چگالی پایین ($3/26 \text{ gcm}^{-3}$) و همچنین مقاومت سایشی بالا و سختی قابل قبول، در سال‌های اخیر توجه زیادی به این ماده شده است [1-3]. در دمای بالا و تحت اتمسفر اکسیدی، تمایل به اکسید شدن دارد و کاربرد آن محدود می‌شود. برای عملیات طولانی مدت، بررسی رفتار اکسیداسیون AlN اهمیت زیادی دارد. مقادیر کم ناخالصی اکسیژن در خواص تمام شده AlN اثر منفی دارد [4]. اکسیداسیون پودر AlN از ۹ مرحله: (۱) نزدیک شدن فاز گازی اکسیژن به سطح ذرات AlN، (۲) نفوذ اکسیژن از لایه مرزی بین فاز گازی و فاز جامد، (۳) جذب فیزیکی مولکول‌های اکسیژن، (۴) تجزیه مولکول‌های اکسیژن به حالت اتمی و جذب شیمیایی، (۵) نفوذ سطحی اتم‌های اکسیژن، (۶) نفوذ اکسیژن از میان لایه محصولات اکسیدی به فصل مشترک اکسید/AlN، (۷) جوانه زنی، واکنش شیمیایی و تشکیل محصولات Al_2O_3 و N_2 ، (۸) نفوذ نیتروژن از لایه اکسیدی به سطح ذره، (۹) نفوذ نیتروژن از مرز ذره/گاز به فاز گازی، تشکیل شده است. به دلیل کند بودن مرحله نفوذ اکسیژن از میان لایه اکسیدی، مرحله (۶) به عنوان گام کنترل کننده سرعت انتخاب می‌شود [5]. اکسیداسیون پودر AlN یک فرآیند بسیار پیچیده است. به منظور تشریح کمی این فرآیند می‌بایست دسته‌ای از معادلات دیفرانسیل حل شود و دست‌یابی به یک راه حل تحلیلی بسیار دشوار است. در این مقاله سعی بر آن است که با ارائه مدلی برای اکسیداسیون ایزوترم پودر AlN، بتوان تغییرات وزنی محصولات واکنش را با گذشت زمان پیش بینی کرد.

۲- فعالیت‌های تجربی

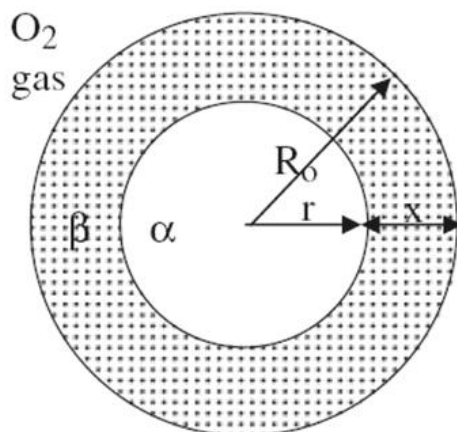
پودر نیتريد آلومینیوم در ابعاد میکرونی محصول شرکت آلدريج، به عنوان ماده اولیه مورد استفاده قرار گرفت. پودر مصرفی دارای خلوص بالای ۹۸٪ و میانگین اندازه ۱۰ μm بود. سینتیک اکسید شدن ایزوترم پودر در دماهای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰

و ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد به روش معمول ترموگرایمتری مورد ارزیابی قرارگرفت (PL-LAB STA, Germany). ابتدا نمونه‌ها در اتمسفر آرگون با بیشترین سرعت ممکن به دمای مورد نظر رسیده و سپس با تغییر اتمسفر (از آرگون به هوا) در این دماها نگهداری شدند. به کمک مدل سینتیکی ارائه شده، نتایج ترموگرایمتری با هدف تعیین سینتیک اکسیداسیون، مورد تحلیل قرار گرفت. شناسایی فازهای مینرالی پیش و پس از اکسیداسیون نیز توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (X-ray diffractometer model Siemens) انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- استخراج روابط اکسیداسیون ایزو ترم

برای استخراج فرمول ابتدا ذرات پودر به صورت کاملاً کروی با دانسیته و شعاع یکسان برای تمام ذرات فرض می‌شود. تصویر شمائی پودر در شکل ۱ نشان داده شده است، که در آن r شعاع ذره پودر α (AlN) و β فاز اکسید به وجود آمده (Al_2O_3) است که ضخامتی برابر x دارد. تمام ذره پودر به صورت یک ذره کروی با شعاع R_0 است.



شکل ۱- تصویر شمائی از پودر در حال اکسید شدن

هنگامی که ذره پودر AlN با اکسیژن واکنش می‌دهد، یک لایه اکسیدی در اطراف پودر به وجود می‌آید. می‌توان نشان داد که کسر حجمی محصولات تولید شده (ξ) در زمان t هنگامی که ذره AlN دارای شعاعی برابر r است، از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\xi = 1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^3 \quad (1)$$

برای بدست آوردن رابطه از تغییر جهتی حاصل از اختلاف دانسیته AlN با Al_2O_3 صرف نظر شده است. با مشتق‌گیری از این رابطه نسبت به زمان خواهیم داشت:

$$\frac{d\xi}{dt} = - \frac{3r^2}{R_0} \frac{dr}{dt} \quad (2)$$

از سویی با توجه به قانون فیک در نفوذ، نفوذ اکسیژن در لایه اکسیدی β به صورت زیر در مختصات کروی نوشته می‌شود:

$$j_o^\beta = -D_o^\beta \left\{ \frac{\partial C_o^\beta}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_o^\beta}{\partial \theta} \hat{\theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial C_o^\beta}{\partial \phi} \hat{\phi} \right\} \quad (3)$$

که در این رابطه j_o^β ، D_o^β و C_o^β به ترتیب نشان دهنده شار، ضریب نفوذ و غلظت اکسیژن در فاز β است. با توجه به این مطلب که در این مدل نفوذ تنها در جهت شعاع کره فرض می‌شود، خواهیم داشت:

$$j_o^\beta = -D_o^\beta \left(\frac{\partial C_o^\beta}{\partial x} \right) \quad (4)$$

اگر این مسیر را به صورت فاصله میان فصل مشترک بین گاز/اکسید تا فصل مشترک اکسید/ذره در نظر بگیریم، خواهیم داشت:

$$x = R_0 - r \quad (5)$$

غلظت اکسیژن در فاز β در فصل مشترک گاز/ β که با $C_o^{\prime\beta}$ نشان داده می‌شود در تعادل با فشار جزئی اکسیژن در توده گاز است و می‌توان این غلظت را به صورت زیر نوشت:

$$C_o^{\prime\beta} = k \sqrt{P_{O_2}} \quad (6)$$

در این رابطه k ثابت تعادل است. غلظت اکسیژن در فاز β در فصل مشترک α/β که با $C_o^{\prime\prime\beta}$ نشان داده می‌شود در تعادل با فاز اکسید است. هر دو مقدار غلظت $C_o^{\prime\prime\beta}$ و $C_o^{\prime\beta}$ در حالت پایا مقادیر ثابتی می‌باشند. بنابراین معادله (۴) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$j_o^\beta = -D_o^\beta \left(\frac{C_o^{\prime\prime\beta} - C_o^{\prime\beta}}{R_0 - r} \right) \quad (7)$$

سرعت تغییرات شعاع ذره α با زمان به شار اکسیژن بستگی دارد و به صورت رابطه (۸) بیان می‌شود:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D_o^\beta}{v_m} \left(\frac{C_o^{\prime\prime\beta} - C_o^{\prime\beta}}{R_0 - r} \right) \quad (8)$$

v_m مقدار ثابتی است که وابسته به ماده واکنش دهنده است. ترکیب معادلات (۱)، (۲) و (۸) نتیجه زیر را حاصل می‌نماید:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{3D_o^\beta (C_o^{\prime\prime\beta} - C_o^{\prime\beta})}{R_0^2 v_m} \left(\frac{(1-\xi)^{2/3}}{(1-(1-\xi)^{1/3})} \right) \quad (9)$$

با انتگرال گیری از معادله بالا و با توجه به این که در زمان $t=0$ مقدار $\xi=0$ است، پس از مرتب نمودن جملات خواهیم داشت:

$$\xi = 1 - \left(1 - \sqrt{\frac{-2D_o^\beta (C_o^{\prime\prime\beta} - C_o^{\prime\beta})}{R_0^2 v_m}} \right)^3 \quad (10)$$

این رابطه برای تشریح تغییرات کسر اکسید بوجود آمده با زمان می‌تواند استفاده گردد. با استفاده از معادله (۷) برای نشان دادن شار اکسیژن بوجود آمده، این رابطه همانند تخمینی است که جاندر [6] ارائه کرده است. دلیل استفاده از این رابطه دست یابی به یک رابطه ساده و تحلیلی است و در غیر این صورت یک رابطه پیچیده برای ξ به دست می‌آید که استفاده از

آن بسیار مشکل است. کارتر [7] رابطه به دست آمده توسط جاندر را به گونه‌ای دیگر ارائه داد که نتایج دقیق‌تری را حاصل می‌نماید. رابطه کارتر بسیار پیچیده و استفاده از آن بسیار دشوار است. اختلاف اساسی میان روابطی نظیر رابطه جاندر و کارتر با رابطه ارائه شده در این پژوهش، نشان دادن مفهوم فیزیکی پارامتر k است که هم جاندر و هم کارتر در روابط خود از آن استفاده کرده‌اند. پارامتر k در رابطه به دست آمده در این پژوهش تابعی از دما و فشار جزئی اکسیژن می‌باشد. زمان مشخصه اکسیداسیون t_c به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$t_c = \frac{1}{-2D_o^\beta (C_o^{n\beta} - C_o^{i\beta}) / R_o^2 V_m} \quad (11)$$

و با جایگذاری معادله (11) در معادله (10) رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\xi = 1 - \left(1 - \sqrt{\frac{t}{t_c}}\right)^3 \quad (12)$$

هنگامی که $t = t_c$ باشد مقدار ξ برابر 1 است. بنا براین مفهوم فیزیکی t_c عبارت است از زمانی که برای اکسیداسیون کامل ذره مورد نیاز است. مقادیر کوچکتر t_c بیانگر سرعت بالاتر اکسیداسیون است. رابطه بین ضریب نفوذ با دما به صورت آرینوسی است:

$$D_o^\beta = D_o^{0\beta} \exp\left(\frac{-\Delta\mathcal{E}}{RT}\right) \quad (13)$$

در این رابطه $\Delta\mathcal{E}$ برابر انرژی اکتیواسیون نفوذ اکسیژن از لایه β است. R و T به ترتیب بیانگر ثابت گازها و دمای مطلق و $D_o^{0\beta}$ ثابت مسقل از دما و وابسته به جنس ماده است. دماهای بالاتر منجر به افزایش D_o^β و در نتیجه کاهش مقدار عددی t_c می‌شود. با جایگذاری معادله (13) در معادله (11) خواهیم داشت:

$$t_c = \frac{1}{-2(C_o^{n\beta} - C_o^{i\beta}) D_o^{0\beta} \exp\left(\frac{-\Delta\mathcal{E}}{RT}\right) / R_o^2 V_m} \quad (14)$$

از سویی غلظت اکسیژن در لایه β با استفاده از رابطه (6) و با داشتن فشار جزئی اکسیژن قابل محاسبه است. در این صورت معادله (14) به معادله (15) تبدیل می‌گردد.

$$t_c = \frac{1}{-2K \left(\sqrt{P'_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}^{eq}}\right) D_o^{0\beta} \exp\left(\frac{-\Delta\mathcal{E}}{RT}\right) / R_o^2 V_m} \quad (15)$$

در این معادله P'_{O_2} بیانگر فشار جزئی اکسیژن در فاز گازی و $P_{O_2}^{eq}$ فشار اکسیژن در تعادل با لایه اکسیدی در فصل مشترک α/β است که با تثبیت دما مقداری ثابت می‌باشد. K ثابت تعادل برای انحلال اکسیژن در لایه اکسیدی است که یک خاصیت ترمودینامیکی بوده و به صورت رابطه زیر در ارتباط با دما بیان می‌شود:

$$K = K_o^{0\beta} \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (16)$$

که در این رابطه $K_o^{0\beta}$ یک ثابت مستقل از دماست و ΔH آنتالپی انحلال اکسیژن در لایه اکسیدی است. معادله (۱۷) از جایگذاری معادله (۱۶) در معادله (۱۵) حاصل می‌شود:

$$t_c = \frac{1}{\frac{2K_o^{0\beta} D_o^{0\beta}}{v_m} \frac{(\sqrt{P'_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}^{eq}})}{R_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon + \Delta H}{RT}\right)} \quad (17)$$

با توجه به معادله (۱۷) دیده می‌شود که t_c تابعی از دما، فشار جزئی اکسیژن و شعاع ذره است. با جایگذاری معادله (۱۷) در معادله (۱۲) می‌توان نوشت:

$$\xi = 1 - \left[1 - \sqrt{\frac{2K_o^{0\beta} D_o^{0\beta}}{v_m} \frac{(\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}^{eq}})}{R_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon + \Delta H}{RT}\right) t} \right]^3 \quad (18)$$

این رابطه یک رابطه کلی است که نشان دهنده کسر حجمی محصولات واکنش بر حسب زمان و سایر متغیر هاست. اثر دما بر کسر حجمی محصولات واکنش (B_T) به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$B_T = \left[\left(\frac{2K_o^{0\beta} D_o^{0\beta}}{v_m} \right) \left(\frac{\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}^{eq}}}{R_0^2} \right) \right]^{-1} \quad (19)$$

که در این رابطه B_T تابعی از P_{O_2} ، $P_{O_2}^{eq}$ و R_0 است. فشار اکسیژن در تعادل با اکسید بوده و وابسته به دماست. اگر مقادیر فشار اکسیژن تعادلی، $P_{O_2}^{eq}$ ، بسیار کوچک باشد و یا ضریب دمایی $P_{O_2}^{eq}$ قابل صرف نظر کردن باشد، مقدار B_T در صورت مشخص بودن P_{O_2} و R_0 عددی ثابت خواهد بود. معادله (۲۰) از ترکیب معادلات (۱۲)، (۱۷) و (۱۹) حاصل خواهد شد:

$$\xi = 1 - \left(1 - \sqrt{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon + \Delta H}{2RT}\right) t / B_T} \right)^3 \quad (20)$$

در اینجا انرژی اکتیواسیون ظاهری به صورت رابطه (۲۱) تعریف می‌گردد:

$$\Delta\varepsilon_{ap} = \Delta\varepsilon + \Delta H \quad (21)$$

بنابراین خواهیم داشت:

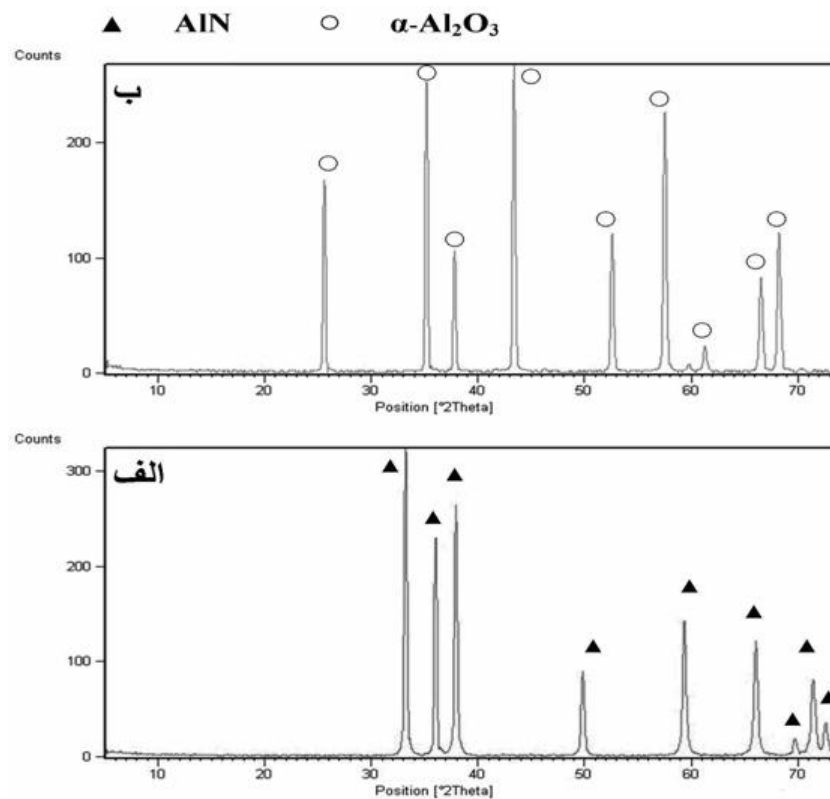
$$\xi = 1 - \left(1 - \sqrt{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{ap}}{RT}\right) t / B_T} \right)^3 \quad (22)$$

این بدین معناست که انرژی محاسبه شده با استفاده از معادله (۲۲) یک انرژی اکتیواسیون ظاهری است و نه انرژی اکتیواسیون معمول. مقدار $\Delta\varepsilon$ بسیار بیشتر از آنتالپی نفوذ اکسیژن در لایه اکسید است. از معادله (۲۲) دیده می‌شود که افزایش دما منجر به افزایش مقدار ξ خواهد شد. این امر نشان می‌دهد که با افزایش دما واکنش تسریع خواهد شد. نرخ

تغییرات به وجود آمده در دماهای مختلف متفاوت است. میزان افزایش در نرخ واکنش با افزایش دما کاهش می‌یابد.

۲-۳- نتایج XRD

به منظور درک بهتر از فرآیند اکسیداسیون پودر نیتريد آلومینیوم، آنالیز پراش پرتو ایکس پودر، قبل و بعد از اکسیداسیون در دمای ۱۱۰۰ °C انجام شد که نتیجه آن در شکل ۲ آمده است. آنالیز XRD نشان داد که محصول اکسیداسیون کوراندوم است و شدت پیک‌های مشخصه آن با افزایش دمای اکسیداسیون افزایش یافت. از نظر ظاهری نیز پودر خاکستری رنگ نیتريد آلومینیوم پس از حرارت دیدن (و تکمیل اکسیداسیون) به رنگ سفید درآمد.



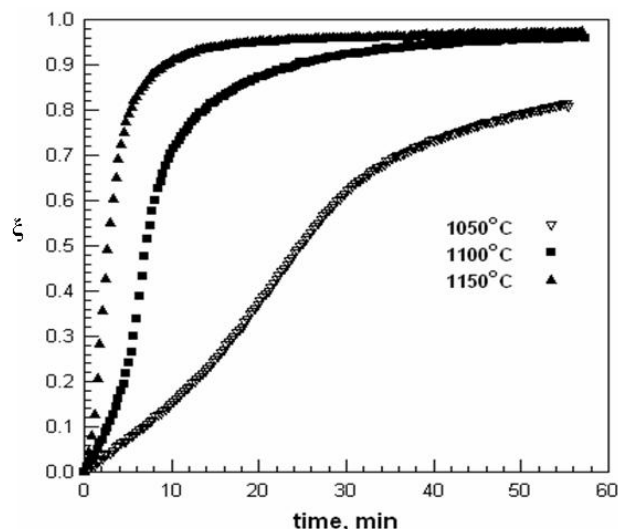
شکل ۲- الگوهای XRD مربوط به پودرهای اولیه (الف) و اکسید شده در دمای ۱۱۰۰ °C (ب).

۴- سینتیک اکسیداسیون

برای بیان رفتار سینتیکی پودر، از کسر واکنش (ξ) برای نشان دادن تغییرات وزنی در اثر اکسیداسیون استفاده می‌شود:

$$\xi = \frac{m_t - m_0}{m_\infty - m_0} = \frac{\Delta m}{\Delta m_{\max}} \quad (22)$$

که در آن m_t وزن لحظه‌ای، m_0 وزن اولیه و m_∞ وزن نمونه بعد از اکسیداسیون کامل است. در اینجا Δm افزایش وزن حاصل از اکسیداسیون در هر لحظه و Δm_{\max} ماکزیمم تئوری افزایش وزن بعد از اکسیداسیون کامل را بیان می‌کند. شکل ۳ تغییرات کسر واکنش را با زمان در دماهای مختلف نشان می‌دهد.



شکل ۳- تغییرات کسر واکنش با زمان اکسیداسیون در دماهای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰.

جدول ۱- نتایج مطالعات مشابه پیشین

منبع	انرژی اکتیواسیون محاسبه شده (kJ mol^{-1})	سینتیک اکسیداسیون	محدوده دمایی ($^{\circ}\text{C}$)	شکل ماده
[۴]	۱۵۰ ۲۳۴	خطی $750-900^{\circ}\text{C}$ پارابولیک $>900^{\circ}\text{C}$	۷۵۰-۱۱۰۰	پودر
[۸]	۱۸۸ ۲۹۷	خطی $<800^{\circ}\text{C}$ پارابولیک $950-1100^{\circ}\text{C}$	۶۰۰-۱۱۰۰	پودر
[۹]	تعیین نشد	پارابولیک	۱۳۰۰-۱۷۰۰	زیرلایه: پرس گرم شده بدون افزودنی
[۱۰]	تعیین نشد	هوای پارابولیک N_2 تر: خطی $<1250^{\circ}\text{C}$ پارابولیک $>1350^{\circ}\text{C}$	۱۱۰۰-۱۴۰۰	زیرلایه: پرس گرم شده بدون افزودنی
[۱۱]	۳۶۶ ۳۶۶ ۱۶۰	خطی $1100-1400^{\circ}\text{C}$: Y خطی $1100-1200^{\circ}\text{C}$: C پارابولیک $>1250^{\circ}\text{C}$	۶۰۰-۱۴۰۰	زیرلایه: پرس گرم شده با افزودنی (C) CaC_2 یا (Y) Y_2O_3
[۱۲]	۳۴۷	خطی	۱۰۰۰-۱۳۰۰	زیرلایه: زینتر شده بدون افزودنی
[۱۳]	۱۷۵ ۳۹۷	خطی 1150°C پارابولیک $>1350^{\circ}\text{C}$	۱۱۵۰-۱۷۵۰	زیرلایه: زینتر شده بدون افزودنی
[۱۳]	۲۷۱ ۴۲۳	خطی $<850^{\circ}\text{C}$ پارابولیک $>850^{\circ}\text{C}$	۸۵۰-۱۱۵۰	پودر

با توجه به شکل ۳، وزن نمونه در زمان‌های اولیه اکسیداسیون در دمای 1100°C و 1150°C با نرخ زیادی افزایش یافته و بعد از آن به دلیل نزدیک شدن به اکسیداسیون کامل، نرخ تغییرات کسر واکنش ثابت می‌ماند. در دمای 1050°C ، بعد از ۵۵ دقیقه تنها ۸۰ درصد واکنش پیش رفته است و نرخ افزایش وزن، کمتر از دو دمای بالاتر آن است. حال با تطبیق معادلات (۲۲) و (۲۳) می‌توان داده‌های تجربی آزمایش ترموگراویمتری را در هر یک از دماها برحسب زمان در معادله زیر قرار داد:

$$\frac{\Delta m}{\Delta m_{\max}} = 1 - \left(1 - \sqrt{\exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_{ap}}{RT}\right) t / B_T} \right)^3 \quad (24)$$

با استفاده از رگرسیون در هر یک از دماها، ضریب زمان در معادله (۲۴) به دست می‌آید. داده‌های تجربی در این معادله جایگذاری شده و ضریب همخوانی (R^2) بالاتر از ۰/۹۷ برای کلیه دماها به دست آمد. مقادیر $\Delta \varepsilon_{ap}$ و B_T (مستقل از دما) به ترتیب معادل 280 kJ mol^{-1} و $1/2 \times 10^{-6}$ حاصل شد. این مقدار انرژی فعالسازی پیش بینی شده، تطابق خوبی با کارهای قبلی (جدول ۱) دارد [4,8-13].

۵- نتیجه گیری

تغییرات وزن محصول در اثر واکنش اکسیداسیون در دمای بالا ($1050-1150^\circ\text{C}$) با افزایش دما با نرخ بیشتری انجام شد. در آغاز لایه اکسیدی محافظی پیرامون ذره ایجاد می‌شود. با گذشت زمان و ایجاد این لایه، اتم‌های اکسیژن برای رسیدن به هسته نیتريد آلومینیوم باید از لایه محافظ عبور کنند. به این ترتیب فرآیند اکسیداسیون توسط مکانیزم نفوذ کنترل خواهد شد. رابطه‌ای برای پیش بینی رفتار اکسیداسیون ایزوترم بیان شد و مقادیر انرژی اکتیواسیون ($\Delta \varepsilon_{ap}$) و ثابت B_T به دست آمد.

مراجع

1. B. Luo, J.W. Johnson, O. Kryliouk, F. Ren, S.J. Pearton, S.N.G. Chu, A.E. Nikolaev, Y.V. Melnik, V.A. Dmitriev, T.J. Anderson, Solid-state Electron 46 (2002) 573-576.
2. G.A. Slack, J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 321-325.
3. S. Strite, H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B 10 (1992) 1237-1266.
4. A.D. Katnani, K.I. Papathomas, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (4) (1987) 1335-1340.
5. K. C. Chou, Q. Li, Q. Lin, L. J. Jiang, and K. D. Xu, Int. J. Hydrogen Energy, 30 (3) (2005) 301-9.
6. W. Jander, Z. Anorg. Allgem. Chem., 163 (1-2) (1927) 1-30.
7. R. E. Carter, J. Chem. Phys., 34 (6) (1961) 2010.
8. D. Suryanarayana, J. Amer. Ceram. Soc., 73(4) (1990) 1990-1992.
9. Boch, P., et al., Ceram. Intl., 1982, 8: p. 34.
10. Sato, T., et al., J. Mater. Sci., 22 (1987) 2277.
11. Bellosi, A., E. Landi, and A. Tampieri, J. Mater. Res. 8 (1993) 565.
12. Robinson, D. and R. Dieckmann, J. Mater. Sci., 29 (1994) 1949.
13. A.L. Brown, M.G. Norton, J. Mater. Letters, 17 (1998) 1519-1522.