

Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃계의 입계상 결정화에 관한 연구

박정현 · 황종희

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1988년 7월 25일 접수)

A Study on the Crystallization of Grain-Boundary Phases in Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃ System

Jeong-Hyun Park and Jong-Hee Hwang

Dept. of Ceram. Engineering, Yonsei University

(Received July 25, 1988)

요 약

Si₃N₄에 Y₂O₃와 Al₂O₃의 조성비를 변화시켜가면서 20 wt% 첨가하여 1600°C에서 소결한 후 입계에 잔존하는 oxynitride glass 상을 결정화시키기 위해서 1250°C와 1350°C에서 각각 5, 10, 15 시간동안 열처리하였다.

Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃계 세라믹스 입계에서 생성되는 주된 결정상은 melilite와 YAG였으며 두 결정상은 모두 1250°C에서 15 시간동안 열처리 하여 거의 결정화가 이루어졌다.

Melilite가 생성될때는 입계에 존재하던 Al³⁺과 O²⁻가 β-Si₃N₄ 격자내로 고용됨에 따라 β-Si₃N₄의 격자부피가 증가하였고 YAG가 생성될때는 반대로 격자내에 고용되어 있던 Al³⁺과 O²⁻가 입계로 역확산되어 β-Si₃N₄의 격자부피가 감소하였다.

또한 입계의 oxynitride glass가 melilite로 결정화된 경우에는 시편의 열팽창이 줄었으며 YAG로 결정화된 경우에는 오히려 열팽창이 증가하였다.

ABSTRACT

After sintering Si₃N₄ containing 20 wt% of variable composition ratio of Y₂O₃ and Al₂O₃ at 1600°C, the specimens were annealed at 1250°C and 1350°C for 5, 10, 15 hours in order to crystallize the remaining oxynitride glass phases.

The main grain-boundary crystalline phases in the Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃ system were melilite and YAG. By annealing 15 hrs. at 1250°C, almost all of the glasses were crystallized.

During the growth of melilite, lattice volume of β-Si₃N₄ was increased as Al³⁺ and O²⁻ ions in the oxynitride glass diffuse into β-Si₃N₄ lattice, but during the growth of YAG, lattice volume of β-Si₃N₄ was decreased by reverse diffusion of Al³⁺ and O²⁻ ions.

In case of crystallization of glass phase to melilite, thermal expansion of sample was decreased, but in case of crystallization to YAG, inverse phenomenon was observed.

1. 서 론

질화규소는 높은 강도값을 가지며 열충격저항성이 크고 내열성과 화학적 안정성이 뛰어나므로 고온 구조재료로서 매우 유망한 재료이다.¹⁾

질화규소는 강한 공유결합을 하고 있어 자기확산계수가 매우 작기 때문에 치밀화시키기 위해서는 Y_2O_3 , Al_2O_3 및 MgO 등과 같은 소결조제를 첨가해 주어야 한다.²⁾⁻⁴⁾

첨가된 산화물들은 질화규소의 표면에 존재하는 SiO_2 박막과 공유액상을 형성하여 질화규소의 $\alpha \rightarrow \beta$ 전이와 치밀화를 돕지만 입계에 oxynitride glass⁵⁾⁶⁾ 상으로 남게된다. 이 유리상이 입계에 존재하기 때문에 질화규소 소결체의 고온물성이 크게 저하되는데 이는 고온에서 입계 유리상의 연화가 일어나기 때문이다.

이에 대한 개선책으로 입계의 내열성을 높이기 위해 열처리를 통해서 입계 유리를 결정화시키는 연구가 진행되어 왔다. 첨가해준 산화물의 종류에 따라서 입계에 $Y_3(SiO_4)N(Kphase)^7)$, melilite,⁸⁾ YAG⁹⁾, cordierite¹⁰⁾ enstatite¹¹⁾ 등의 결정을 생성시켜 고온강도가 크게 증가됨을 보이고 있다.

이들 연구들은 물성 증진에 중점을 두었으나 본 연구에선 $Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3$ 계에서 생성되는 입계 결정상과 열처리에 따른 미세구조의 변화에 중점을 두고 결정화 거동에 관하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 출발물질

출발물질로 Si_3N_4 분말 (Denki Kagaku Co Ltd.)은 α 상이 95% 이상, 평균입경이 $0.5 \mu m$ 이고, Y_2O_3 (Shimetz-u Kagaku Co. Ltd.)와 Al_2O_3 (Sumitomo Smelting Co. Ltd.)는 순도 99.99%의 분말을 사용하였다.

2.2 시편 제조

사용된 시편의 조성은 Si_3N_4 80 wt%에 ($Y_2O_3 + Al_2O_3$)를 20 wt% 첨가하였고 첨가되는 Y_2O_3 와 Al_2O_3 의 비는 Table 1에 나타내었다.

정량된 Si_3N_4 , Y_2O_3 , Al_2O_3 분말을 함께 폴리에틸렌 용기내에서 에탄올 매체로 하여 알루미늄 불을 사용하여 20시간 습식 혼합한 후 열판에서 교반하여 건조시켰다. 건조된 분말은 직경 10 mm 원형 몰드에 1000 Kg/cm²의 압력으로 성형하였다.

2.3 소결 및 열처리

열분해를 방지하기 위해서 시편을 흑연용기내에 Si_3N_4 분말로 덮어 주고,³⁾ N_2 gas를 4 cc/sec 속도로 흘러보내면서 1600°C에서 3시간 동안 소결하였다.

열처리는 소결한 시편을 BN 분말로 덮어주고³⁾⁸⁾ 소결할 때와 같은 분위기 조건으로 1250°C와 1350°C에서 각각 5, 10, 15 시간 동안 하였다.

2.4 분석 및 측정

2.4.1 X-선 회절분석

소결한 시편과 열처리한 시편을 분쇄하여 X-선 회절분석장치(처리 조건: Ni-filtered $CuK\alpha$ radiation, 30 KV, 15 mA)를 사용하여 분석하였다.

$\beta - Si_3N_4$ 의 격자상수는 X-선 결과로부터 (110), (200), (210), (201), (301)면의 2θ 값에서 d 값을 구한 후 육방정에 대한 면간거리 식¹²⁾에 대입하여 구하였다.

입계에서 열처리에 의해 생기는 2차 결정상의 양은 $\beta - Si_3N_4$ 의 회절강도를 기준으로 삼아 그 상대량으로 구하였다.

생성되는 melilite의 양은

$$\frac{I_M(121) + I_M(201) + I_M(001)}{I_\beta(210) + I_\beta(200)}$$

식으로, 생성되는 YAG의 양은

$$\frac{I_Y(211) + I_Y(100) + I_Y(640)}{I_\beta(210) + I_\beta(200)}$$

식¹²⁾으로 구하였다.

2.4.2 미세구조 관찰

소결시편과 열처리한 시편을 HF : HNO₃ = 1 : 1의 혼합용액에서 5분간 에칭한후 주사 현미경을 사용하여 파단면을 관찰하였다.

Table 1. Composition of Samples.

	Si_3N_4	Y_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3
	wt%(mole%)	wt%(mole%)	wt%(mole%)	$Al_2O_3 + Y_2O_3$
1	80(83.86)	16(10.43)	4(4.41)	20
2	80(81.34)	12(7.55)	8(11.11)	40
3	80(78.87)	8(4.83)	12(16.30)	60
4	80(76.54)	4(2.41)	16(21.05)	80

2. 4. 3 열팽창 측정

소결시편과 열처리한 시편을 3°/min의 승온속도로 900°C까지 열팽창 저동을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 상분석 결과

1600°C에서 소결한 시편과 그 시편을 1250°C와 1350°C에서 각각 5, 10, 15 시간 동안 열처리한 후 각 시편에서 생성되는 결정상의 X선 회절분석결과를 Table 2에 나타내었다. Y₂O₃에 대한 Al₂O₃의 양이 증가함에 따라 입체에 생성되는 주 결정상이 Si₃N₄·Y₂O₃에서 3Y₂O₃·5Al₂O₃로 변화하였다.

특히 Si₃N₄·Y₂O₃는 용점이 1850°C로 내열성이 크며 소량의 SiO₂나 상당량의 금속불순물을 용해시켜 저용점의 유리상 생성을 방지해 준다.⁸⁾

조성 1에서 보이는 K Phase(YSiO₂N)은 불완전상으로 열처리 시간이 경과함에 따라 분해되어 소멸되는 것으로 보인다. Y₂O₃·2SiO₂는 모든 조성에서 열처리 시간 경과에 따라 다소 증가하였다.

Y₂O₃·2SiO₂는 Si₃N₄-Y₂O₃-SiO₂계에서 나타날 수 있는 또 다른 결정상¹³⁾으로 열처리 하는 동안 결정화된 것으로 보인다.

Fig.1은 1600°C에서 소결한 시편의 격자상수를 Y₂O₃에 대한 Al₂O₃첨가량의 함수로 나타낸 것이다.

Al₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라서 β-Si₃N₄의 격자상

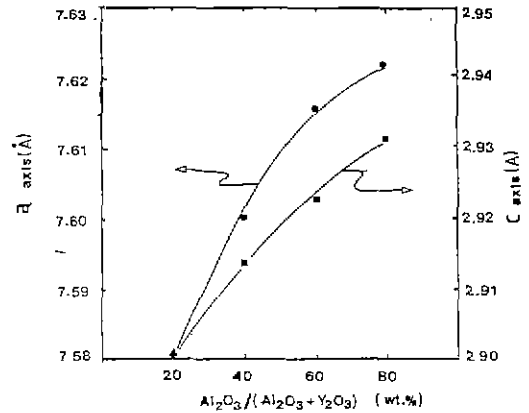


Fig. 1. Lattice constants of β-Si₃N₄ as a function of Al₂O₃/(Al₂O₃·Y₂O₃)wt%

수가 증가하였다. 이것은 Al³⁺과 O²⁻이온이 Si₃N₄격자내에서 고용되어 SiAlON을 형성하기 때문이다.

한편 Al₂O₃양이 증가할수록 β-Si₃N₄의 장경/단경비(aspect ratio)가 감소하는데 이것은 Al³⁺, O²⁻의 고용이 β-Si₃N₄의 격자 형태에 미치는 영향이라기 보다는 Y₂O₃가 액상에 다량 함유된 경우에는 액상의 점도가 높기 때문¹⁴⁾에 석출되는 β상 입자의 aspect ratio가 큰 것으로 생각된다.

소결시 α→β로의 용해-석출단계에서 생성된 액상의 점도가 낮은 경우엔 α상이 액상으로 용해, 석출되는 과정이 소결속도의 율속단계이고 액상의 점도가 높은 경우

Table 2. Phase Analysis of Samples by X-ray Diffraction

		1	2	3	4
As-sintered		β≫M≫K>Y, α	β≫Y>M, α	β≫α	β≫α>G
1250°C	5 hrs	β≫M≫Y>K, α	β≫M>Y>G·α	β≫G≫M, α	β≫G, Y, α
	10 hrs	β≫M≫Y>K, α	β≫M>Y>G·α	β≫G≫Y, α	β≫G, Y, α
	15 hrs	β≫M≫Y, α	β≫M>Y>G·α	β≫G≫Y, α	β≫G, Y, α
1350°C	5 hrs	β≫M≫Y>K, α	β≫M>Y>G·α	β≫G≫M, α	β≫G, Y, α
	10 hrs	β≫M≫Y>K, α	β≫M>Y>G·α	β≫G≫Y, α	β≫G, Y, α
	15 hrs	β≫M≫Y, α	β≫M>Y>G·α	β≫G≫Y, α	β≫G, Y, α

β β-Si₃N₄ α α-Si₃N₄ M Si₃N₄·Y₂O₃ Y Y₂O₃·2SiO₂ K YSiO₂N G 3Y₂O₃·5Al₂O₃

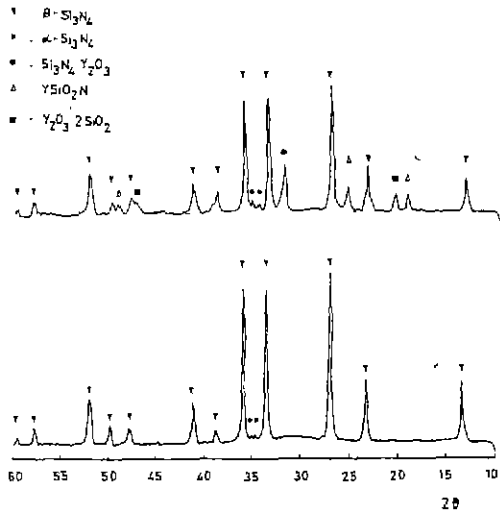


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the sintered β - Si_3N_4
(a) composition 1 (b) composition 3

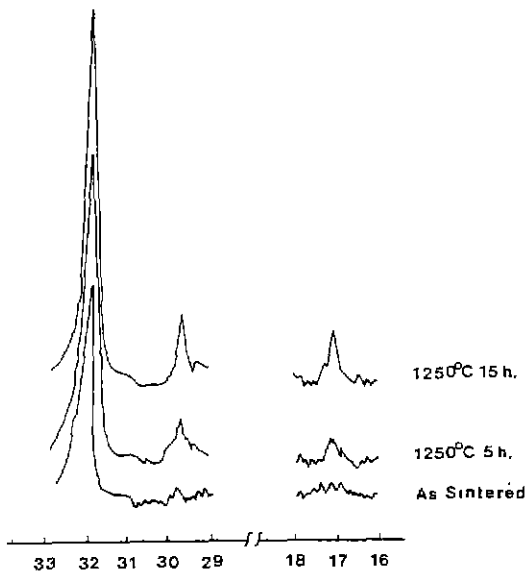


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of melilite as a function of annealing time.

엔 액상중의 확산과정이 율속단계이므로 액상의 점도가 높은 경우에는 확산이 어려워 액상의 부분적인 과포화도가 길쭉한 β 상의 성장을 가져온다고 보고 되어있다.¹⁵⁾

3. 2 결정화도 측정

Fig. 2는 Table 2에서 보인바와 같이 입계의 주결정상

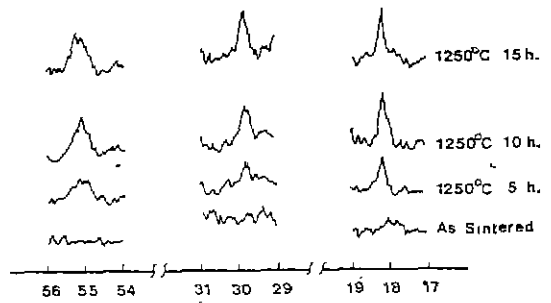


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of YAG as a function of annealing time.

으로 melilite와 YAG를 갖게되는 조성 1과 조성 3의 소결시편의 X선 회절분석 결과를 보인 것이다.

β - Si_3N_4 를 주상으로 갖고 미량의 2차상들이 보인다. Fig. 3과 Fig. 4에는 두 조성의 소결시편을 1250°C에서 시간별로 열처리해 주었을때 입계의 유리상이 결정으로 성장되는 것을 따로 X선 회절 피크로 보였다. 각 피크의 2 θ 값은 실험방법에는 결정화도를 구하기 위해 사용된 식에서 보인 피크의 면의 2 θ 값을 나타내었다.

Melilite의 경우 2 θ =32°에서의 피크가 회절강도 100 피크이지만 YAG의 경우 100 피크가 β - Si_3N_4 의 피크와 겹치므로 100 피크를 보일 수 없었다. 따라서 Fig. 3과 Fig. 4의 피크 크기 차이가 입계에서 생성되는 두 결정의 절대량 차이라고는 볼 수 없다. 하지만 Fig. 3에서는 열처리하지 않은 시편에서도 결정상을 볼수 있는데 이것은 로가 자연냉각(1000°C까지 7°/min의 냉각속도)되는 동안에 적절한 온도구간을 서서히 지나가면서 결정이 생성된 것으로 볼 수 있다. 이러한 것을 보면 소결후 로의 냉각속도를 잘 조절하면 어느 정도의 결정화를 따로 열처리 없이도 얻을 수 있을 것으로 보인다. Fig. 5와 Fig. 6은 열처리 온도와 시간에 따른 결정화도를 보인 것이다.

YAG의 생성은 5시간 열처리시 1350°C에서 더 잘 일어났지만 두 결정 모두 1250°C에서 열처리시 결정이 잘 생성되었으며 10시간 열처리시 대부분의 결정이 생성되었고 15시간까지 끌어줄며 따라 미미한 증가만을 보였다. 열처리에 따라서 이들 결정이 생성, 성장되는 것은 열에너지에 의해 활성화 에너지를 얻어서 유리에서 더욱 안정된 상인 결정으로 전이되기 때문이라고 생각된다.

Fig. 7과 Fig. 8에서는 소결시편과 1250°C에서 15시간 열처리해 준 시편의 파단면 사진을 비교하였다.

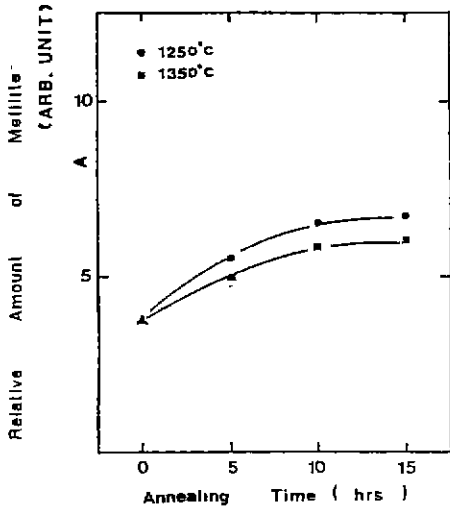


Fig. 5. Relative amount of mellilite as a function of annealing time.

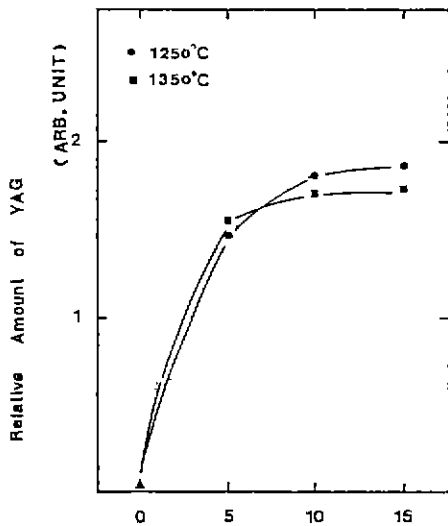


Fig. 6. Relative amount of YAG as a function of annealing time.

조성 1과 조성 3의 경우 모두 열처리하지 않은 시편은 에칭에 의해 입계에 잔존하던 유리상이 녹아 나가서 패인 부분을 많이 볼수 있지만 결정화가 거의 완결된 시편은 생성된 결정상이 에칭을 하더라도 녹지 않고 남아서 β-Si₃N₄ 입자를 덮고 있는 것을 볼수 있다. 한편 조성 1의 열처리 하지 않은 시편의 파단면과 조성 3의 열처리 하지 않은 시편의 파단면을 비교해 보면 조성 1의 시편에는 β-

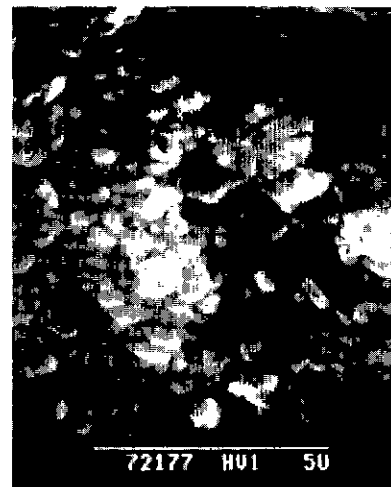


Fig. 7. SEM photographs of composition 1
a) As sintered d) annealed at 1250°C, 15 hrs.

Si₃N₄ 입자 주위에 작은 알갱이 같은 것이 많이 붙어 있는 것을 볼 수 있다. 이 알갱이 같이 보이는 것은 로내에서 자연 냉각될 때 생긴 mellilite 결정이라고 생각된다. 따라서 앞에 서술한 바와같이 Fig.3과 Fig.4의 피크 강도 차이가 두 결정간의 절대량 차이라고는 할 수 없겠지만 조성 1의 소결시편의 입계에는 이미 상당량의 결정이 생성되어 있다는 것을 알 수 있다.

3. 3 격자부피의 변화

Fig.9와 Fig.10은 열처리 온도와 시간에 따른 β-Si₃N₄의 격자부피의 변화를 나타낸 것이다. 격자부피의 변화

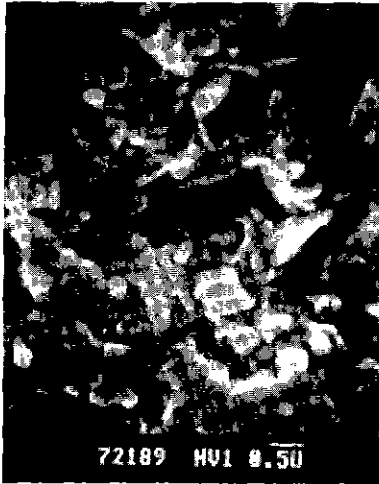
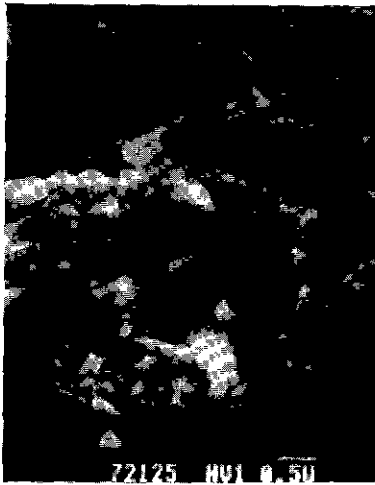


Fig. 8. SEM photographs of composition 3
a) As sintered b) Annealed at 1250°C, 15 hrs.

를 Fig.5와 Fig.6의 결정화도 곡선과 비교해보면 격자부피는 입체 결정상의 생성에 따라 증가 또는 감소하는 것을 알 수 있다.

조성 1의 경우 입체상이 melilite로 결정화됨에 따라 격자부피가 증가한다. 이것은 입체에 존재하던 Y-Si-Al-O-N계 유리가 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 로 결정화되면서 결정생성에 필요없는 Al^{3+} 과 O^{2-} 이온이 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 격자내로 고용되어 들어가기 때문이라고 생각된다.

반면에 조성 3의 경우에는 입체상이 YAG로 결정화됨

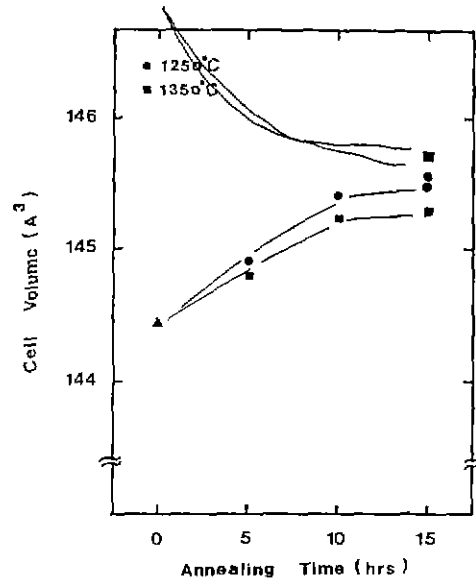


Fig. 9. Cell volume change of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ as a function of annealing time.
(composition 1)

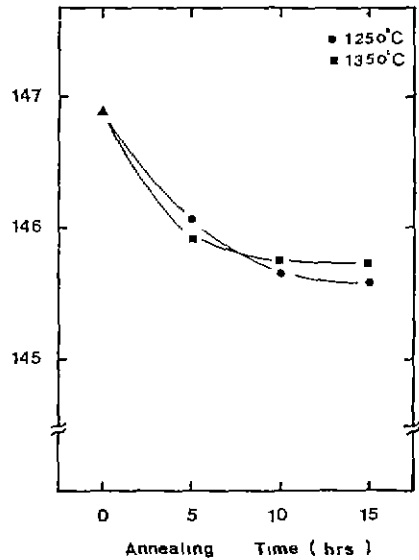


Fig. 10. Cell volume change of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ as a function of annealing time.
(composition 3)

에 따라 격자 부피가 감소하였다. 이것은 입체에 존재하던 Y-Si-Al-O-N계 유리가 $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (YAG)

로 결정화되면서 YAG 조성에 가깝게 되려고 하기 때문에 β-Si₃N₄ 격자내에 고용되어 있던 Al³⁺과 O²⁻이온이 입계로 역확산되기 때문이라고 생각된다.

첨가해준 Y₂O₃:Al₂O₃의 물비가 3:10, 12 였는데도 3 Y₂O₃·5 Al₂O₃가 생성, 성장함에 따라 β-Si₃N₄ 격자내에 고용되어 있던 Al³⁺과 O²⁻가 역확산되는 것을 보면 첨가해준 Al₂O₃ 양이 최소한 50% 이상의 상당량이 β-Si₃N₄ 격자내에 고용¹⁶⁾되어 있던 것을 알 수 있다.

열처리해줌에 따라서 β-Si₃N₄ 격자내에 고용되는 Al³⁺과 O²⁻의 양이 변화되면서 입계상의 조성이 생성되려는 결정의 조성에 가깝게 변할 수 있기 때문에 Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃ 계 요업체에서는 최적조건에서 열처리해주면 거의 모든 입계 유리상이 쉽게 결정화될 수 있을 것으로 생각된다.

3. 4 열팽창 거동

Fig.11과 Fig.12에서는 조성 1과 조성 3의 시편의 열팽창 거동을 비교하였다.

상대적으로 Y₂O₃ 함량이 많은 조성 1의 시편이 Al₂O₃가 많이 함유된 조성 3의 시편보다 열팽창이 큰 것을 볼 수 있다. 이는 조성 3의 시편은 첨가된 Al₂O₃ 중 상당량이 Si₃N₄ 격자내로 고용되어 그만큼 입계의 oxynitride glass⁹⁾ 양이 줄기 때문이라고 생각된다. 또한 조성 1의 경우 입계에 melilite가 생성됨에 따라 시편의 열팽창이 감소하였다. 조성 3의 경우에는 입계에 YAG가 생성됨에 따라 오히려 열팽창이 증가하였다. 이는 YAG의 열팽창 계수¹⁷⁾가 상당히 크기 때문이며 YAG의 생성에 따라 시편의 파

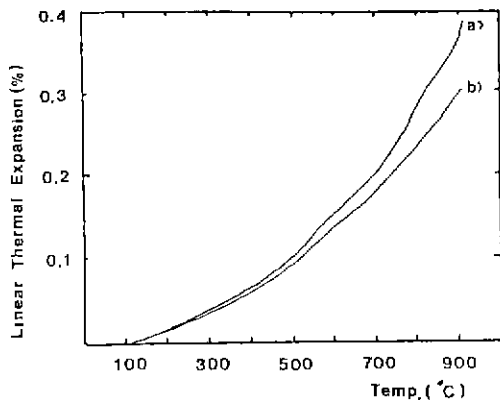


Fig. 11. Thermal expansion curves for composition 1
a) As sintered b) Annealed at 1250°C, 15 hrs.

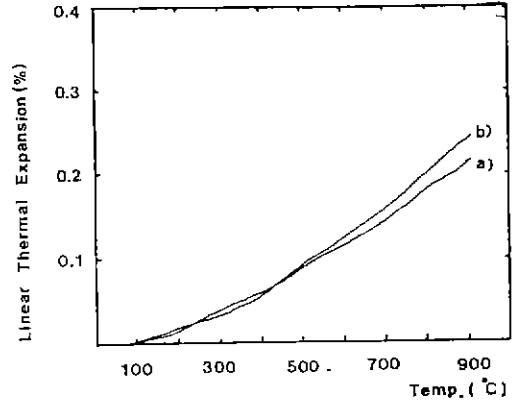


Fig. 12. Thermal expansion curves for composition 3
a) As sintered b) Annealed at 1250°C, 15 hrs.

괴인성이 저하된다는 보고¹²⁾를 열팽창 계수의 차이에 의한 것으로 잘 설명할 수 있다.

4. 결 론

Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃ 계 요업체의 입계 유리상 결정화에 관한 연구로부터 다음과같은 결론을 얻었다.

- 1) 첨가해준 Y₂O₃와 Al₂O₃의 상대량에 따라 입계에서 생성되는 주 결정상은 melilite와 YAG였다.
- 2) Melilite와 YAG의 생성은 1250°C에서 15시간 열처리시 거의 완결되었다.
- 3) Melilite의 생성시엔 입계에 있던 Al³⁺, O²⁻이온이 β-Si₃N₄ 격자내로 고용되어 β-Si₃N₄의 격자부피가 증가하였고 YAG의 생성시엔 β-Si₃N₄내에 고용되어 있던 Al³⁺, O²⁻이온이 입계로 역확산 되어 β-Si₃N₄의 격자부피가 감소하였다.
- 4) 입계에 melilite가 생성됨에 따라 시편의 열팽창이 줄었으며 YAG가 생성됨에 따라 열팽창이 증가하였다.

REFERENCES

1. K. H. Jack, "Nitrogen Ceramics", *Trans. J. Brit. Ceram.*, **72**, 376 (1973).
2. L. J. Bowen, T. G. Carruthers and R. J. Brook, "Hot-pressing of Si₃N₄ with Y₂O₃ and Li₂O as Additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(7-8), 335 (1978).

3. Y. Dyama and D. Kamigaito, "Hot Pressing of $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Yogyo - Kyokai - Shi*, **8**, 327 (1977).
4. R. L. Tsui and R. Raj, "Dissolution Kinetics of $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ in an Mg-Si-O-N Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (5), 270 (1982).
5. G. Thomas and C. Ahn, "Characterization and Crystallization of Y-Si-Al-O-N Glass" *Com. Am. Ceram. Soc.*, **11**, c-185 (1982).
6. R. E. Loehman, "Preperation and Properties of Oxynitride Glass", *J. Non. Cryst. Solid*, **56**, 123 (1983).
7. W. Braue, G. Wötting and G. Ziegler, "Devitrification Effect of Grainboundary Phases on High-Temperature Strength of Sintered Si_3N_4 Materials", pp. 503 in *Ceramic Materials and Components for Engines*, ed by W. Bund and H. Hausner (1986).
8. A. Tsuge and K. Nishida, "High Sterngth Hot-Pressed Si_3N_4 with Concurrent Y_2O_3 and Al_2O_3 Additions", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57** (4), 424 (1978).
9. H. R. Zhuang, W. L. Li, D. Q. Hua, S. L. Wen, Y. Y. Sun, X. R. Fuand T. S. Yen, "Microstructure and Properties of Post-Sintered RBSN with YAG as Grain Boundary Phases", pp368 in *Proc. of Int. Symp. on Ceramic Components for Engine*, 1983 Japan.
10. D. A. Bonnell, T. Y. Tien and M. Ruhle "Controlled Crystallization of the Amorphous Phase in Silicon Nitride Ceramics", *J. Am. Cera. Soc.*, **70** (7), 460 (1977).
11. J. E. Weston and P. L. Pratt, "Crystallization of Grain Boundary Phases in Hot-Pressed Silicon Nitride Materials", *J. Mater. Sci.* **13**, 213 (1978).
12. 김남균, 김도연, 강대갑, "질화규소 요업체의 기지상 결정화가 파괴인성에 미치는 영향", *요업학회지* **24** (4), 364 (1987).
13. F. F Lange, S. C. Singhai and R. C. Kuznicki, "Phase Relation and Stability Studies in the $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ Pseudoternary System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (5-6), 249 (1977).
14. 엔지니어링 세라믹스 pp 104 (1986).
15. G. Wötting and G. Ziegler, in *Proc. of Inter. Symposium on Ceramic Components for Engine*, edited by S. Somiya, E. Kanai and K. Ando, 412, KTK Sci. Pub., Tokyo, Japan (1983).
16. S. Kumin, X. Jie and L. Peiwen, "The Effect of Y_2O_3 content on Microstructure and Properties of Pressureless Sintered Si_3N_4 in $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ System", pp. 175 in *Microstructure and Properties of Ceramic Materials* edited by T. S. Yen and J. A. Pask (1984).
17. F. F. Wang, "Physical and Chemical Properties of Garnet", in *Treatise on Mat. Sci. and Technology* **2**, 279 (1973).