

Effects of Additive Composition and Content on Sintered Density and Compressive Strength of Cordierite Ceramics

Doo-Hee Jang, Kwang-Young Lim, and Young-Wook Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, the University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

(Received March 23, 2007; Accepted April 2, 2007)

첨가제의 조성 및 함량이 코디어라이트 세라믹스의 소결밀도와 압축강도에 미치는 영향

장두희 · 임광영 · 김영욱[†]

서울시립대학교 신소재공학과

(2007년 3월 23일 접수; 2007년 4월 2일 승인)

ABSTRACT

Cordierite ceramics were fabricated via a reaction sintering process using ceramics-filled polysiloxane as a precursor for cordierite ceramics. In this study, the effects of the additive composition, additive content, and sintering temperature on the sintered density and compressive strength of cordierite ceramics have been investigated.

The sintered densities of reaction-sintered cordierite ceramics containing TiO₂ as an additive were insensitive to the additive composition, additive content, and sintering temperature and ranged from 1.92 g/cm³ to 2.06 g/cm³. In contrast, the cordierite ceramics containing Y₂O₃ showed a maximal density of 2.21 g/cm³ at 5 wt% addition and at a sintering temperature of 1400°C. The compressive strength of cordierite ceramics showed the same tendency with the density. Typical compressive strength of cordierite ceramics containing 5 wt% Y₂O₃ as a sintering additive and sintered at 1400°C was ~480 MPa.

Key words : Cordierite, Reaction sintering, Densification, Compressive strength

1. 서 론

코디어라이트 세라믹스는 열팽창계수가 낮기 때문에 열 충격에 대한 저항성이 뛰어나고, 유전상수가 낮고, 화학적으로 안정하면서 내화도가 높아서 산업에서 다양한 적용이 이루어지고 있는 재료이다. 따라서 자동차 배기시스템에서는 허니컴 구조의 촉매담체로 쓰이고 있으며, 그 외에도 내화물, 내화갑, 내화판, 직접회로의 기관, 전기절연체, 흡음재, 산업용 고온 필터, 극초단파 및 전자기파 흡수체 등으로도 널리 사용되고 있다.¹⁻⁴⁾

코디어라이트는 1460°C에서 물라이트와 액상으로 비합치 용융(incongruent melting)을 하며,⁵⁾ 좁은 소결온도 범위를 가지고 있고,^{6,7)} 코디어라이트 조성의 유리 분말을 사용한다 할지라도 소결의 초기단계에서 결정화가 일어나 소결이 억제되어 치밀화가 어려운 단점을 갖고 있다.⁸⁾ 코디어라이트의 소결온도가 너무 높으면 코디어라이트 상이 열팽창계수가 높은 물라이트와 포스테라이트(forsterite) 상으로 분해되

어지고, 소결온도가 너무 낮으면 열팽창계수가 낮은 결정질 코디어라이트 상의 형성이 억제되는 문제점을 갖고 있다.⁹⁾

코디어라이트의 합성 방법은 다양하게 알려져 있으며, 특히 반응 온도를 낮추고 특성을 향상시키기 위하여 제안된 방법으로 공침법,¹⁰⁾ 졸겔법¹¹⁾ 및 고상합성법¹²⁾ 등이 보고되었다. 공침법은 일반적으로 aluminum nitrate(Al(NO₃)₃·9H₂O), magnesium nitrate(Mg(NO₃)₂·9H₂O) 및 콜로이드 실리카(SiO₂)를 원료로 사용하여 침전제를 첨가하여 코디어라이트를 합성하며,¹³⁾ 졸겔법은 금속 알콕사이드를 원료로 사용하며,^{6,7)} 고상합성법은 활석(talc)과 카오린(kaolin) 및 MgCO₃를 원료로 사용하여 1300°C 이상의 온도에서 코디어라이트를 합성한다.⁹⁾

최근에는 폴리실록센과 활성필러를 원료로 사용하여 반응소결법으로 다공질 코디어라이트를 제조하는 보고가 있었다.¹⁴⁾ 본 연구에서는 폴리실록센에 활석과 알루미늄(Al₂O₃)을 활성필러로 첨가하여, 반응소결 공정으로 비교적 낮은 온도와 넓은 범위의 소결 온도 구간을 갖는 코디어라이트 세라믹스를 제조하는 공정을 고찰하였고, 소결첨가제의 조성 및 함량 및 소결온도가 소결밀도 및 압축강도에 미치는 영향을 고찰하였다.

[†]Corresponding author : Young-Wook Kim

E-mail : ywkim@uos.ac.kr

Tel : +82-2-2210-2760 Fax : +82-2-2215-5863

Table 1. Batch Composition of Cordierite Ceramics

Sample	Batch Composition (wt%)			
	Polysiloxane [†]	Talc [‡]	Al ₂ O ₃ [§]	Sintering Additive
C0	28.5	39.6	31.9	
C1Y	28.5	39.6	31.9	1% Y ₂ O ₃ *
C2Y	28.5	39.6	31.9	2% Y ₂ O ₃
C3Y	28.5	39.6	31.9	3% Y ₂ O ₃
C4Y	28.5	39.6	31.9	4% Y ₂ O ₃
C5Y	28.5	39.6	31.9	5% Y ₂ O ₃
C1T	28.5	39.6	31.9	1% TiO ₂ ξ
C2T	28.5	39.6	31.9	2% TiO ₂
C3T	28.5	39.6	31.9	3% TiO ₂
C4T	28.5	39.6	31.9	4% TiO ₂
C5T	28.5	39.6	31.9	5% TiO ₂

† GE Toshiba Silicones Co. Ltd., Tokyo, Japan.
 ‡ Mg₃(OH)₂Si₄O₁₀, Samchun Pure Chemical Co., Ltd., Korea.
 § Sumitomo Chemical Co., Tokyo, Japan.
 * Y₂O₃, grade fine, H.C.Starck, Germany.
 ξ TiO₂, Rutile, 99.9%, High Purity Chemicals, Japan.

2. 실험 방법

출발원료로는 폴리실록센(polysiloxane, GE Toshiba Silicones Co. Ltd., Tokyo, Japan), 활석(Mg₃(OH)₂Si₄O₁₀, Samchun Pure Chemical Co., Ltd., Korea), Al₂O₃(Sumitomo Chemical Co., Tokyo, Japan), Y₂O₃(grade fine, H.C.Starck, Germany), TiO₂(Rutile, 99.9%, High Purity Chemicals, Japan)를 사용하였다.

코디어라이트의 조성은 화학양론적 조성에 맞게 계산하여 폴리실록센과 활석, Al₂O₃의 함량을 계산하여 원료조합을 준비하였고, 폴리실록센은 열분해 되면 23%의 무게 감소와 함께 반응성이 뛰어난 SiO₂가 얻어지기 때문에¹⁵⁾ SiO₂로 환산하여 계산하였다. 소결첨가제의 영향을 고찰하기 위하여 소결첨가제로 Y₂O₃ 또는 TiO₂를 포함하는 원료조합을 Table 1과 같이 준비하였다. 효과적인 혼합을 위해서 폴리실록센의 용매인 에탄올을 Al₂O₃분과 함께 넣고 습식 혼합을 하였다. 혼합된 분말은 완전히 건조시키고 상온에서 원통형으로 27.7 MPa의 압력에서 성형하였다. 소결시 폴리실록센이 용융되는 것을 막기 위하여, 성형체를 180°C에서 2시간 동안 가열함으로써 폴리실록센을 열가교(cross-linking)시켰다.¹⁶⁾ 반응소결은 1°C/min의 승온 속도로 1250°C~1400°C의 온도범위에서 수행하였다.

제조된 시편은 질량과 부피를 이용하여 밀도를 측정하였고 생성된 상을 확인하기 위하여 X선회절분석기(XRD, Bruker AXS GmbH, Germany)를 사용하여 X-선 회절 분석을 하였다. 시편의 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 사용하여 관찰하였고, 소결

시편의 압축강도는 4×4×8 mm 크기의 시편을 사용하여 0.5 mm/min의 cross-head 속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 실리콘 기반의 고분자인 폴리실록센을 산화분위기에서 열분해 시키면서 생성되는 반응성이 뛰어난 비정질 SiO₂와 활석에서 생성되는 MgO와 SiO₂ 및 화학양론을 맞추기 위해 첨가한 Al₂O₃를 반응시켜 코디어라이트를 합성할 수 있었다. 가교된 폴리실록센은 가열 동안에 폴리실록센의 용융을 막아 원통형의 성형체 형상을 유지하는 것을 가능케하였다. 코디어라이트가 합성되는 소결온도 구간을 확인하기 위하여 1200°C~1400°C 온도구간에서 소결된 시편에 대해 X선 회절분석을 하였고, 그 결과를 Fig. 1에서 보여준다. Fig. 1에서 보는 것처럼 1250°C에서 α-코디어라이트 상이 합성되었고, 1400°C까지 α-코디어라이트 상이 분해되지 않고 유지되는 것을 알 수 있었다. 1200°C에서는 코디어라이트상이 완전하게 합성되지 않았고, cristobalite(SiO₂), Al₂O₃ 및 spinel(MgAl₂O₄)상이 남아 있었다.

코디어라이트상이 합성되는 과정을 자세히 살펴보면, 열처리 공정중에 폴리실록센이 열분해 및 산화되면서 반응성이 뛰어난 비정질 SiO₂가 만들어진다. 한편, Goren 등¹⁷⁾의 보고에 의하면 활석은 900°C~975°C의 온도범위에서 비정질 마그네슘 메타실리케이트(enstatite)와 비정질 SiO₂ 및 수증기로 분해된다. 따라서 폴리실록센과 활석에서 생성된 반응성이 뛰어난 화합물들과 추가로 첨가한 Al₂O₃가 반응하여 α-코디어라이트상이 합성된 것으로 보인다.

코디어라이트가 합성되는 반응식은 다음과 같다.^{14,17)}

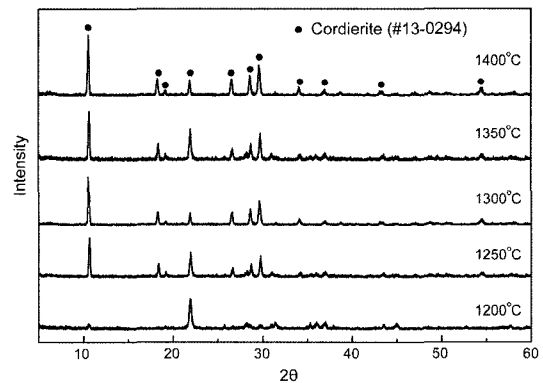
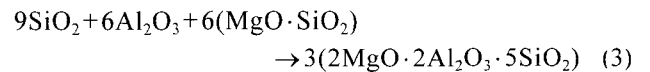
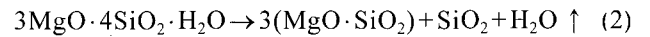
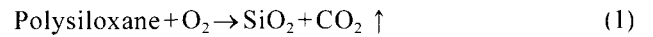


Fig. 1. XRD patterns for the cordierite ceramics sintered at various temperatures.

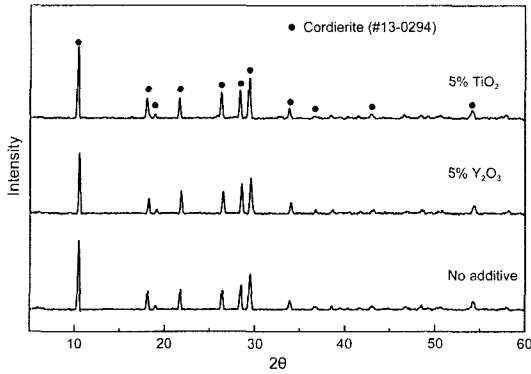


Fig. 2. XRD patterns for the cordierite ceramics sintered at 1400°C with various sintering additives.

반응식(1)은 폴리실록센이 산화분위기에서 열분해 및 산화되는 반응이며, 폴리실록센이 열분해 되면서 반응성이 뛰어난 비정질 SiO_2 가 생성된다. 반응식(2)는 활석이 열분해 되는 과정의 반응으로, 활석은 탈수 반응과 함께 비정질상의 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 와 SiO_2 를 합성한다. 반응식(3)에서는 반응식(1)과 (2)에서 생성된 화합물들이 반응하여 코디에라이트가 합성되는 것을 나타낸다.

소결첨가제의 첨가가 코디에라이트 상의 합성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 XRD분석을 하였고 그 결과를 Fig. 2에서 보여준다. 그림에서 보듯이 소결첨가제로 Y_2O_3 또는 TiO_2 를 5%까지 첨가한 시편에서도 소결첨가제를 첨가하지 않은 시편과 XRD 분석결과에서 차이가 없었고, 모든 시편에서 α -코디에라이트 상이 합성된 것을 확인할 수 있었다.

소결 온도와 소결첨가제의 함량에 따른 코디에라이트 시편의 밀도 변화를 Fig. 3 및 Fig. 4에서 보여준다. Y_2O_3 를 소결첨가제로 첨가한 시편의 경우에 Y_2O_3 함량이 1~4% 범위에서는 1.91~2.06 g/cm^3 범위의 소결 밀도를 가졌고,

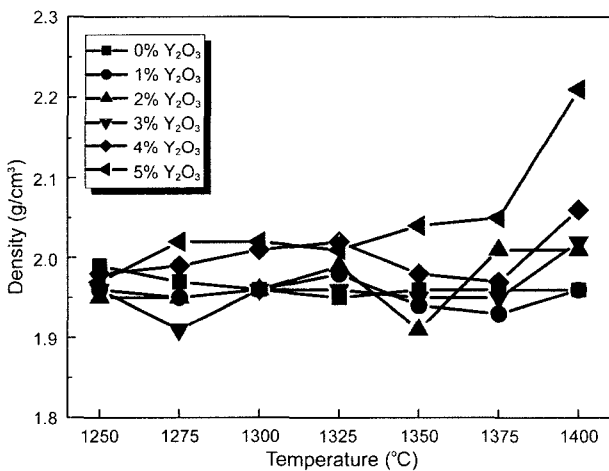


Fig. 3. Effects of sintering temperature and Y_2O_3 content on sintered density of cordierite ceramics.

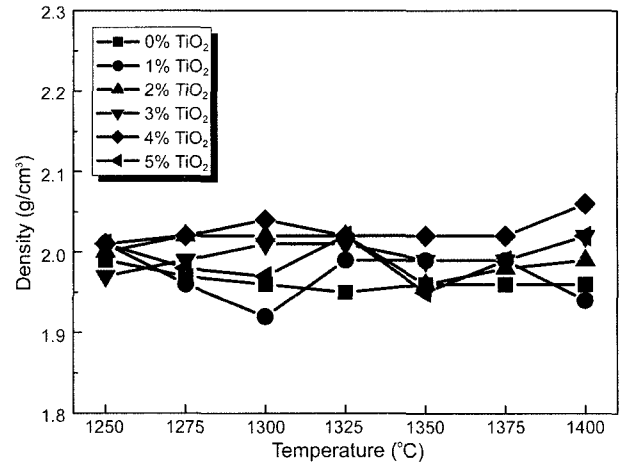


Fig. 4. Effects of sintering temperature and TiO_2 content on sintered density of cordierite ceramics.

Y_2O_3 함량이 소결 밀도에 큰 영향을 주지 않았다. 그러나 5% Y_2O_3 를 첨가한 시편의 경우에 1375°C에서는 소결 밀도가 2.05 g/cm^3 이었는데, 1400°C에서는 2.21 g/cm^3 로 급격히 증가하였다. 이는 5% Y_2O_3 를 소결첨가제로 첨가하였을 때, 1400°C에서 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계에 Y_2O_3 가 첨가되면서 치밀화를 촉진하기에 충분한 양의 Mg-Y-Al-Si-O 계 액상이 형성되어 치밀화가 촉진된 것으로 생각된다. TiO_2 를 1~5% 범위에서 첨가한 시편의 경우, 소결 온도와 TiO_2 양의 변화가 소결 밀도에 큰 영향을 미치지 않았고, 모든 시편의 소결 밀도가 1.96~2.02 g/cm^3 의 범위에 있었다. 이는 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 계에서는 1400°C에서 치밀화를 급격히 촉진할 만한 충분한 양의 액상이 형성되지 않기 때문으로 추정된다.

Fig. 5는 소결첨가제를 첨가하지 않고 제조한 코디에라이트 세라믹스의 소결 온도에 따른 미세구조 변화를 보여

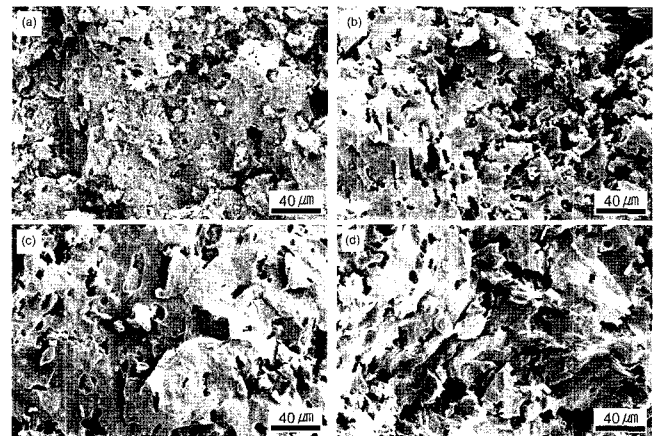


Fig. 5. Typical microstructures of cordierite ceramics (C0, refer to Table 1) sintered at various temperatures: (a) 1250°C, (b) 1300°C, (c) 1350°C, and (d) 1400°C.

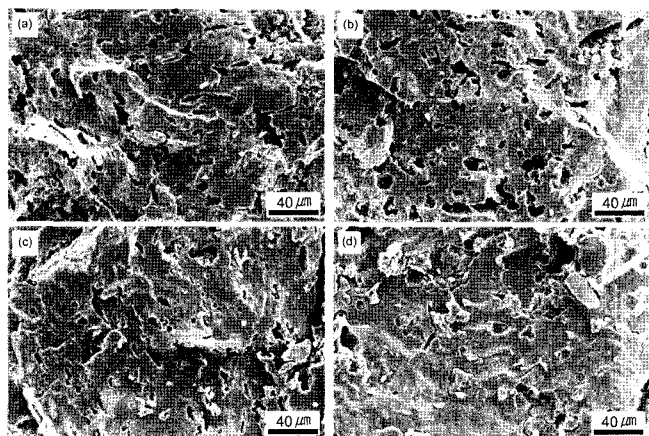


Fig. 6. Effect of Y_2O_3 content on microstructure of cordierite ceramics sintered at $1400^\circ C$: (a) 1% Y_2O_3 , (b) 2% Y_2O_3 , (c) 3% Y_2O_3 , and (d) 5% Y_2O_3 .

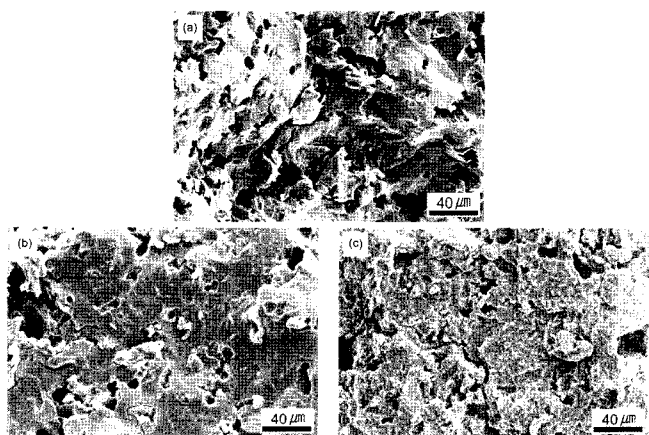


Fig. 7. Effect of sintering additive composition on microstructure of cordierite ceramics sintered at $1400^\circ C$: (a) no additive, (b) 4% Y_2O_3 , and (c) 4% TiO_2 .

준다. $1250^\circ C \sim 1400^\circ C$ 범위의 반응 소결 온도에서 α -코디어라이트 상이 합성 되었고 (Fig. 1), 소결 온도에 따른 미세구조는 변화가 거의 없었고, 소결 밀도는 $1.95 \sim 1.99 g/cm^3$ 범위에서 거의 변화가 없었다. 이는 본 논문에서 제시한 폴리실록센-활석-알루미나를 원료로 사용하여 코디어라이트를 제조하는 반응 소결 공정이 넓은 온도 범위에서 코디어라이트를 제조하기에 유리한 장점이 있음을 보여준다.

소결첨가제로 Y_2O_3 를 첨가하였을 때 소결첨가제 함량에 따른 미세구조의 변화를 Fig. 6에서 보여준다. 1~3% Y_2O_3 를 첨가한 시편의 경우에 미세구조 상에 큰 차이가 없었고 (Fig. 6(a)~(c)), 5% Y_2O_3 를 첨가한 시편의 경우에 (Fig. 6(d)) 미세구조 상에서 기공이 현저하게 줄어든 것을 관찰할 수 있었다. 이는 Fig. 3에서 보듯이 $1400^\circ C$ 에서 소결한 시편의 경우에 Y_2O_3 함량이 1~4% 범위에서 첨가되었을 때, 소결 밀도는 $1.91 \sim 2.06 g/cm^3$ 범위에서 큰

변화가 없었으나 5% Y_2O_3 가 첨가되었을 때에는 소결 밀도가 $2.21 g/cm^3$ 로 급격히 증가한 결과와 일치한다.

소결첨가제의 조성이 미세구조에 미치는 영향을 Fig. 7에서 보여준다. 소결첨가제를 첨가하지 않았을 때와 4% TiO_2 또는 4% Y_2O_3 를 첨가하였을 때, $1400^\circ C$ 에서 소결한 시편의 밀도는 각각 $1.96 g/cm^3$, $2.06 g/cm^3$, $2.06 g/cm^3$ 으로, TiO_2 와 Y_2O_3 의 첨가가 소결첨가제를 첨가하지 않았을 때에 비해, 약간의 밀도 증가를 가져왔으나, 의미 있는 증가는 아니었고, 미세구조 상에서도 큰 차이를 관찰할 수 없었다.

Y_2O_3 의 함량과 소결 온도에 따른 압축강도의 변화를 Fig. 8에서 보여준다. 소결온도가 $1250^\circ C \sim 1350^\circ C$ 범위일 때, 코디어라이트 세라믹스의 압축강도는 $135.1 \pm 22.7 MPa$ 에서 $218.8 \pm 10.6 MPa$ 의 범위에 있었다. 그러나 소결온도가 $1400^\circ C$ 일 때, 3% Y_2O_3 를 첨가한 시편은 압축강도가 $229.2 \pm 42.3 MPa$ 로 다소 증가하였고, 5% Y_2O_3 를 첨가한 시편은 압축강도가 $483.4 \pm 84.5 MPa$ 로 다른 시편의 압축강도보다 2배 이상으로 증가하였다. 이는 앞에서 설명한

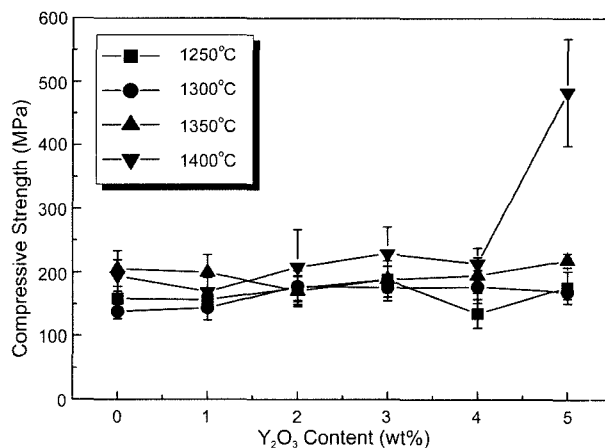


Fig. 8. Effect of Y_2O_3 content on compressive strength of cordierite ceramics.

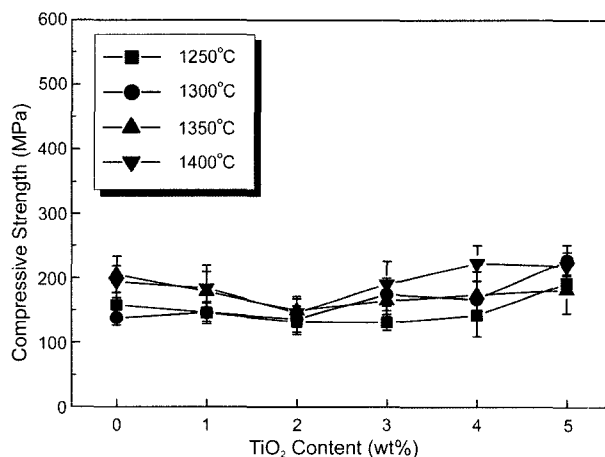


Fig. 9. Effect of TiO_2 content on compressive strength of cordierite ceramics.

것처럼, 5% Y_2O_3 의 첨가로 소결 온도인 $1400^\circ C$ 에서 치밀화를 촉진하기에 충분한 양의 Mg-Y-Al-Si-O계 액상이 형성되어 치밀화가 촉진되었고, 그 결과로 기공율이 감소하였기 때문이다.

TiO_2 의 함량과 소결 온도에 따른 압축강도의 변화를 Fig. 9에서 보여준다. TiO_2 를 첨가한 시편의 압축강도는 TiO_2 의 함량과 소결 온도에 별다른 영향을 받지 않았고, 모든 시편이 $131.3 \pm 12.5 \sim 223.1 \pm 27.5$ MPa 범위의 압축강도를 나타냈다.

He 등¹⁸⁾은 플라이애쉬(fly ash)를 원료로 사용하여 α -코디어라이트를 합성하였고, 35~50 MPa의 압축강도를 보고하였다. 한편 Chi 등은¹⁹⁾ 활석과 마그네시아 클링커, 카오린, 알루미나를 원료로 하여 고상법으로 밀도가 2 g/cm^3 이하인 코디어라이트를 제조하였고, 압축강도로서 11.5~45.1 MPa의 압축강도를 보고하였다. 본 연구에서 얻어진 483.4 ± 84.5 MPa의 압축강도는 기존에 보고된 압축강도보다 월등히 우수한 값으로서, 이러한 우수한 강도는 높은 밀도와 큰 기공이 없는 비교적 균일한 미세구조에 기인한다고 생각된다.

4. 결 론

폴리실록센에 활성필러로 활석과 Al_2O_3 를 첨가하여 반응소결 공정으로 코디어라이트 세라믹스를 제조할 수 있었다. 반응소결 공정으로 코디어라이트를 제조할 수 있는 온도구간은 $1250^\circ C \sim 1400^\circ C$ 이었다. 반응소결 공정으로 제조된 코디어라이트의 소결 밀도는 소결첨가제로 TiO_2 를 첨가한 경우 $1.96 \sim 2.02 \text{ g/cm}^3$ 의 범위에 있었고, Y_2O_3 를 첨가한 경우에는 $1.91 \sim 2.21 \text{ g/cm}^3$ 의 범위에서 코디어라이트가 제조되었다. 소결첨가제로 Y_2O_3 나 TiO_2 를 첨가하였을 때, 소결첨가제의 함량과 온도에 따라 밀도에서의 큰 변화는 없었지만, 5% Y_2O_3 를 첨가하고 $1400^\circ C$ 에서 소결하였을 때 소결 밀도가 2.21 g/cm^3 로 최대 밀도를 나타냈다.

반응소결 공정으로 제조된 코디어라이트 세라믹스의 압축강도는 TiO_2 를 1~5% 첨가한 경우, $131.3 \pm 12.5 \sim 223.1 \pm 27.5$ MPa 범위에 있었고, Y_2O_3 를 1~4%까지 첨가한 경우, $135.1 \pm 22.7 \sim 229.2 \pm 42.3$ MPa 범위에 있었다. 그러나 5% Y_2O_3 를 첨가하여 $1400^\circ C$ 에서 소결한 시편의 경우, 압축강도가 483.4 ± 84.5 MPa로서 매우 우수하였다. 이는 5% Y_2O_3 첨가 시편의 높은 밀도와 큰 기공이 없는 균일한 미세구조에 기인한다.

REFERENCES

1. M. A. Camerucci, G. Urretavizcaya, and A. L. Cavaliere, "Sintering of Cordierite Based Materials," *Ceram. Int.*, **29** [2] 159-68 (2003).

2. T. D. Senguttuvan, H. S. Kalsi, K. S. Sharda, and B. K. Das, "Sintering Behavior of Alumina Rich Cordierite Porous Ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, **67** [1-3] 146-50 (2001).

3. F. A. Oliveira Coast, "Elastic Moduli of Open-Cell Cordierite Foams," *J. Non-Cryst. Solids*, **351** [19-20] 1623-29 (2005).

4. C. Ghitulica, E. Andronescu, G. Dumitru, and St. Stoleriu, "Preparation of Alumina and Cordierite-Based Porous Ceramic Materials," *Proc. of 8th ECERS*, 2247-50 (2004).

5. Z. Acimovic, L. Pavlovic, L. Trumbulovic, L. Andric, and M. Stamatovic, "Synthesis and Characterization of the Cordierite Ceramics from Nonstandard Raw Materials for Application in Foundry," *Mater. Lett.*, **57** 2651-56 (2003).

6. H. Suzuki, K. Ota, and H. Saito, "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides (Part 1)," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **95** [2] 163-69 (1987).

7. H. Suzuki, K. Ota, and H. Saito, "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides (Part 2)," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **95** [2] 170-75 (1987).

8. R. Morell, "The Mineralogy and Properties of Sintered Cordierite Glass Ceramics," *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **28** 53-71 (1979).

9. R. S. Lamar and M. F. Warner, "Reaction and Fired-Property Studies of Cordierite Compositions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** [2] 602-10 (1954).

10. M. Awano, H. Takagi, and Y. Kuwahara, "Grinding Effects on the Synthesis and Sintering of Cordierite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [9] 2535-40 (1992).

11. C. A. Bertran, N. T. D. Silva, and G. P. Thim, "Citric Acid Effect on Aqueous Sol-Gel Cordierite Synthesis," *J. Non-Cryst. Solids*, **273** [1-3] 140-44 (2000).

12. Ö. Çakr, "Production of Cordierite from Domestic Raw Materials," M. Sc. Thesis, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 1981.

13. M. H. Han and K. C. Park, "Synthesis and Sintering of Cordierite by using Coprecipitation Method (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [7] 899-906 (1990).

14. D. H. Jang, Y.-W. Kim, and H. D. Kim, "Processing of Porous Cordierite Ceramics with Controlled Porosity," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115** [1] 52-58 (2007).

15. Y.-W. Kim, H. D. Kim, and C. B. Park, "Processing of Microcellular Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [12] 3311-15 (2005).

16. Y.-W. Kim, S.H. Kim, H.D. Kim, and C.B. Park, "Processing of Closed-Cell Silicon Oxycarbide Foams from a Pre-ceramic Polymer," *J. Mater. Sci.*, **39** 5647-52 (2004).

17. R. Goren, C. Ozgur, and H. Gocmez, "The Preparation of Cordierite from Talc, Fly Ash, Fused Silica, and Alumina Mixtures," *Ceram. Int.*, **32** [1] 53-56 (2006).

18. Y. He, W. Cheng, H. Cai, "Characterization of α -Cordierite Glass-Ceramics from Fly Ash," *J. Hazard. Mater.*, **B 120**, 265-69 (2005).

19. U. U. Chi, S. W. Choi, and K. H. Kim, "Synthesis of Cordierite and Preparation of Refractory Setter from Domestic Raw Materials (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **12** [4] 19-28 (1975).