

반응소결 몰라이트-스피넬-지르코니아 복합체에 관한 연구

박홍채 · 편지현 · 이윤복 · 류수착 · 박성수 · 오기동

부산대학교 무기재료공학과

(1995년 7월 13일 접수)

Reaction Sintered Mullite-Spinel-Zirconia Composites

Hong Chae Park, Ji Hyun Pyun, Yoon Bok Lee, Su Chak Ryu,

Seong Su Park and Ki Dong Oh

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pusan Nat. Univ.

(Received July 13, 1995)

요 약

알루미나, 마그네시아의 하소물 및 지르콘 분말을 반응소결시켜 몰라이트-스피넬-지르코니아 복합체를 제조하였다. 소결된 압분체의 치밀화 과정과 기계적 성질에 미치는 하소온도의 영향을 조사하였다. 1410°C 이상에서 α - Al_2O_3 와 비정질 SiO_2 가 반응하여 몰라이트가 생성되었다. 1200, 1300°C 하소물을 사용한 경우에 비하여 1100°C 하소물을 사용한 경우가 몰라이트화가 빨리 진행되었다. 몰라이트화(혹은 몰라이트의 해리) 전, 후의 미세구조의 성상은 달랐으며, 기계적 성질에 미치는 이의 영향은 현저하였다. 1450°C 소성후, 1300°C 하소분말을 사용한 압분체의 파괴강도와 인성은 각각 316 MPa와 $4.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 이었다.

ABSTRACT

Mullite-spinel-zirconia composites were prepared by reaction sintering of calcined alumina and magnesia, and zircon powders. The influence of calcining temperature on densification processes and on mechanical properties of subsequently sintered compacts was investigated. The mullite was formed by the reaction of α - Al_2O_3 and amorphous SiO_2 at firing temperatures over 1410°C. The mullitization proceeded more rapidly in the specimen calcined at 1100°C than at either 1200°C or 1300°C. Microstructures before and after the mullitization (or mullite dissociation) showed different morphologies, and their effects on mechanical properties were significant. The flexural strength and fracture toughness of the specimen calcined at 1300°C and subsequently fired at 1450°C were 316 MPa and $4.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively.

Key words: Mullite-spinel-zirconia composites, Reaction sintering, Mullitization, Mullite dissociation

1. 서 론

열엔진용 세라믹 부품에 관한 연구는 주로 사용온도의 상승과 냉각시스템에서의 열손실의 감소에 초점을 맞추고 있다. 이러한 요구조건을 만족하는 재료는 우수한 고온강도와 낮은 열전도도를 보유하여야만 한다. 특히 고온강도의 관점에서 SiC, Si_3N_4 , sialon과 같은 실리콘을 기본으로 하는 비산화물계 화합물이 있으나, 이들은 산화에 민감하고 공유결합성으로 인한 난소결성으로 치밀한 소결체를 얻기가 어렵다.

몰라이트($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)는 SiO_2 와 Al_2O_3 의 두 산화물의 넓은 조성범위에 걸쳐서 생성되고¹⁾, 우수한 고온강도,

화학적 안정성, 높은 크립저항성, 낮은 열전도도로 인하여 고온구조용재료로서 각광을 받고 있으나²⁻⁶⁾ 낮은 파괴인성($K_{IC}=2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)은 그 응용범위를 제한하고 있다. 따라서 구조재료로서 몰라이트 세라믹스의 효용을 극대화하기 위해서는 이의 고인성화가 필요하다. 몰라이트 세라믹스의 인성을 증진시키기 위하여 지르코니아(ZrO_2)의 정방정(t)에서 단사정(m)으로의 상전이를 유효하게 이용하고 있다⁷⁻⁹⁾. 즉, ZrO_2 의 고온안정상인 t상을 실온에서 준안정화 시키고 외부응력에 의한 t → m 변태(응력유기 마르텐사이트 변태)를 유발하여 인성을 증진시키는 것이다. 한편, 스피넬(MgAl_2O_4)은 몰라이트에 비하여 용점(2135°C)이 높고 내식성이 우수할 뿐 아니라

상대적으로 큰 열팽창계수를 가지므로 t-ZrO₂를 안정화시킬 수 있을 것으로 기대된다.

몰라이트 세라믹스의 반응소결은 반응과 소결이 동시에 일어남으로 이를 제어하기가 쉽지 않으며, 또한 출발물질의 특성에 대단히 민감하다^{10,11}.

본 연구에서는 천연 지르콘(ZrSiO₄)과 알루미늄 황산염 및 마그네슘 황산염의 하소로부터 각각 얻은 알루미늄(Al₂O₃)와 스피넬을 사용하여 반응소결에 의한 몰라이트/스피넬/지르코니아 복합재료를 제조하고, 반응소결 및 소결체의 미세구조, 기계적 성질에 미치는 하소온도의 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

시약급의 Al₂(SO₄)₃·16-18H₂O와 MgSO₄·7H₂O 및 공업용 지르콘분말을 출발물질로 사용하였다. 지르콘은 ZrO₂ 65.48 wt%, SiO₂ 27.84 wt%가 함유된 비표면적 3.1 m²/g, 평균입경 2.6 μm 정도의 결정상의 입자들로 구성되어 있었으며, 미세입자와 조대입자가 혼재하였다¹².

최종 산화물 상태로 4 mol% Al₂O₃와 1 mol% MgO가 되게끔 0.5M 황산염 혼합수용액을 만들고, 동결건조시킨 뒤 1100, 1200, 1300°C에서 각각 10시간 하소시켰다. 하소분말과 지르콘을 몰비로 1 : 2가 되게끔 에탄올을 매체로 혼합하여 폴리에틸렌 용기와 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 볼밀링 한 후, 최종적으로 회전진공증발시킴으로써 건조하였다.

혼합건조분말을 결합재의 첨가없이 내경 1.27 cm의 원통형 금형에 약 2.5 g 주입한 뒤 200 MPa의 압력으로 일축가압성형함으로써 반응소결연구를 위한 압분체를 만들었다. 잔류 알코올을 제거하기 위하여 이들 압분체를 110°C에서 24시간 동안 건조시킨 뒤 네시케이트내에 보관하였다. 소결은 공기중에서 승온속도 4°C/mm으로 가열하여 1400~1500°C에서 5시간 유지시킴으로써 행하여졌다. 300 MPa의 압력으로 냉간정수압 성형된 압분체에 대하여, 1500°C까지 연속가열에 따른 수축거동을 자동 열팽창기가 부착된 고온분위기 소결로를 이용하여 조사하였다.

상분석은 X-선 회절장치를 이용하였다. 몰라이트와 지르코니아상의 부피분율은 Pena 등의 식¹³을, m-ZrO₂의 부피분율은 Toraya 등의 식¹⁴을 이용하여 산출하였다. 소결체의 부피밀도는 아르키메데스법을 이용하여 구하였다. 하소분말 및 소결체의 연마표면의 미세구조를 주사형전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다.

굽힘강도용 시편을 제작하기 위하여는 5×5×60 mm

크기의 금형을 이용하여 80 MPa의 압력으로 일축가압 성형한 후, 얻어진 성형체를 다시 300 MPa의 압력으로 약 5분간 냉간정수압 성형하였다. 이 성형체를 소결한 후, 다이아몬드 절단기로 4×4×50 mm 크기의 시편으로 절단하고, 10 μm 다이아몬드 분말로 표면연마하였다. Instron을 사용하여, 각 조건마다 4개씩의 시편을, 3점법, cross head speed 0.5 mm/min, span 길이 20 mm의 조건으로 굽힘강도를 측정하였다. 파괴인성은 10 μm 다이아몬드 분말로 연마한 후 4개의 시편을 다시 1 μm 다이아몬드 분말로 다시 연마하고, indentation technique (136°-Vickers indenter)을 이용하여 하중 98N, 유지시간 10초의 조건으로 다음의 Niihara 식¹⁵ $K_{IC} = 0.064 \cdot a^2 \cdot H_V \cdot c^{-3/2}$ 및 $H_V = 18544 \cdot P \cdot D^{-2}$ 을 이용하여 계산하였다 여기서, K_{IC}는 파괴인성, H_V는 경도, c는 균열길이, a는 D/2, D는 대각선, P는 하중이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하소분말의 특성

하소분말의 특성을 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다. 건조열을 1100°C에서 하소시킨 분말은 480 Å의 결정자 크기, 39.9 m²g⁻¹ 정도의 비표면적을 갖는 20~40 μm의 비교적 큰 다공성의 응집입자를 함유하였다. SEM 관찰 결과, 미세입자들의 응집화는 1200°C 하소까지 지속되었으나 1300°C 하소시는 입자들의 응집화가 거의 완료되고 반면에 현저한 입성장 현상을 나타내었다.

3.2. 반응소결

1100°C 하소분말과 지르콘을 혼합한 압분체의 소성온도에 따른 X-선 회절패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 1200 및 1300°C 하소물을 사용한 경우의 회절패턴도 이와 유사하였다. 1400°C 소결체에서 spinel, zircon, α-Al₂O₃, t-ZrO₂ 결정상이 동정되었다. 그러나, 1410, 1420°C에서는 이들상 이외에 mullite 및 m-ZrO₂ 상이 출현하였고, 1450°C 이상에서는 zircon이 소실하였다. 이로부터 다음을 유추할 수 있다. 1400°C에서 지르콘은 부분적으로 결정상의 ZrO₂와 비정질상의 SiO₂로 해리 하였으나 몰라이트는 생성되지 않았다. 그러나, 1410°C 이상에서는 α-Al₂O₃와 비정질 SiO₂가 반응하여 몰라이트를 생성하였다. 지르콘은 1420°C까지는 빠른 속도로 해리하였으며, 1450°C에서는 동정되지 않았다. 미반응의 α-Al₂O₃는 1450°C에서 완전히 소실되었다. 1500°C에서 몰라이트는 α-Al₂O₃와 비정질 SiO₂로 분해하였다. XRD의 결과 반응소결과정을 다음과 같이 요약할 수 있다. i) 지르콘의

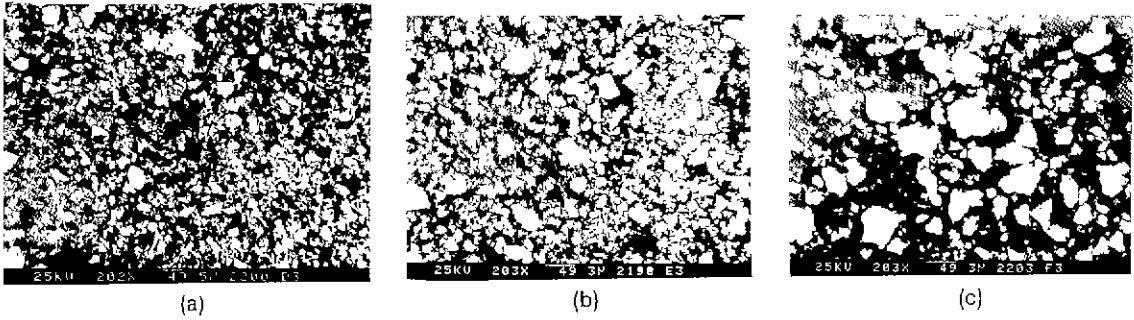


Fig. 1. Scanning electron micrographs of powders calcined at (a) 1100°C, (b) 1200°C and (c) 1300°C for 10 h.

Table 1. Physical Properties of Calcined MgO-Al₂O₃ Powders

Calcining Temperature (°C)	1100	1200	1300
Spinel crystallite size (Å)	480	510	580
Spinel lattice parameter (Å)	8.091	8.087	8.087
S _{sp} (m ² g ⁻¹)	39.9	24.1	11.3
Mean particle size (μm) ¹	4.0	9.9	11.6
Crystalline phase	spinel	spinel, α-Al ₂ O ₃	spinel, α-Al ₂ O ₃

¹ From X-ray sedimentation data

헤리에 수반하여 몰라이트가 생성된다. 그러나, 열역학적 데이터¹⁰⁾에 의하면, 몰라이트 생성의 전단계에서 반드시 지르콘의 헤리가 필요한 것은 아니다. 몰라이트는 약 800°C 이상에서 2ZrSiO₄+3Al₂O₃→2ZrO₂+Al₆Si₂O₁₃와 같이 직접 고상반응에 의하여 생성될 수 있다. ii) 몰라이트는 1400~1410°C의 온도에서 생성되기 시작한다. iii) 몰라이트는 1500°C 이하에서 안정하다. iv) 소결 반응온도는 1450°C가 적당하다. v) 1420°C 이상으로 소성시 t-ZrO₂가 냉각과정중에 m-ZrO₂로 전이한다.

반응소결에 따른 소결체의 밀도, ZrO₂의 생성량, m-ZrO₂의 분율, 몰라이트화에 미치는 하소온도의 영향을 소성온도의 함수로써 Fig.3~6에 나타내었다. 치밀화는 몰라이트 및 m-ZrO₂ 량이 증가할수록 급격히 감소하였다 (Fig. 5, 6). 소성온도의 상승은 지르코니아의 입성장(Fig. 9)을 유발시켜 냉각시 보다 많은 t-ZrO₂가 m-ZrO₂로 전이

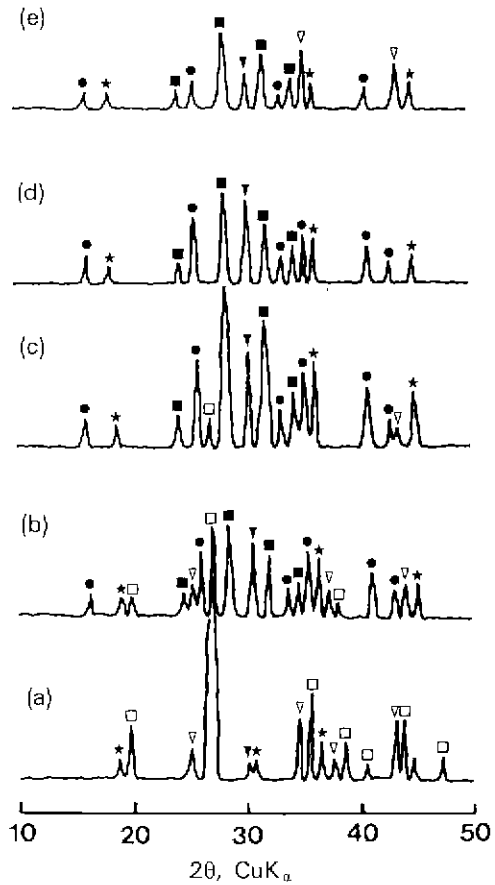


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the powder compacts fired at (a) 1400°C, (b) 1410°C, (c) 1420°C, (d) 1450°C and (e) 1500°C for 5 h. Calcining temperature is 1100°C.

□: Zircon, ▽: α-Al₂O₃, ▼: t-ZrO₂, ■: m-ZrO₂, ●: Mullite, ★: Spinel

하였다(Fig. 5). 1100°C 하소분말을 사용한 경우가 1400°C 소성에서 가장 높은 밀도를 나타내었다. 그러나, 1410°C

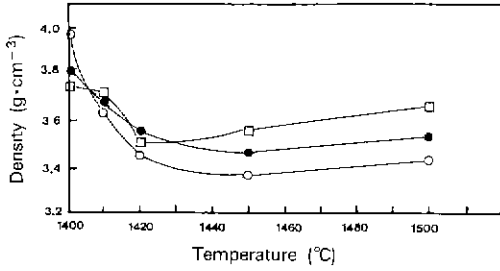


Fig. 3. Density vs firing temperature. Calcined at ○: 1100°C, ●: 1200°C and □: 1300°C.

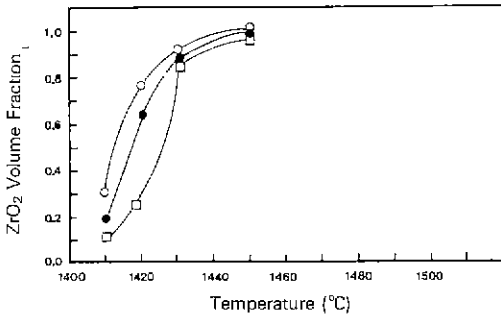


Fig. 4. ZrO₂ volume fraction vs firing temperature. Calcined at ○: 1100°C, ●: 1200°C and □: 1300°C.

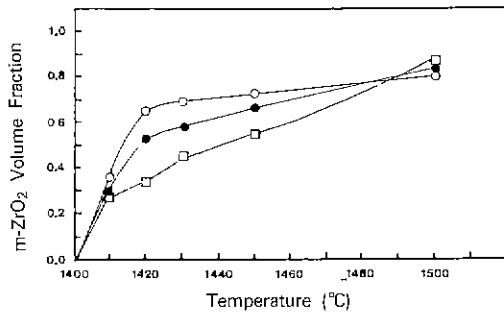


Fig. 5. Relative m-ZrO₂ volume fraction vs firing temperature. Calcined at ○: 1100°C, ●: 1200°C and □: 1300°C.

소성에서는 1200 및 1300°C 하소분말을 사용한 경우에 비하여 치밀화가 현저히 감소하였다. 이러한 결과는 많은 량의 플라이트 생성(Fig. 6)에 따른 부피팽창에 기인하는 것 같다. 1100°C 하소분말은 상당히 높은 비표면적(Table 1) 및 활성이 큰 비정질 Al₂O₃(Fig. 2)을 가지므로 반응성이 보다 우수하다. 1500°C 소성시에는 플라이트 분해에 따른 영구 구산질 액상의 존재¹⁵⁾로 인하여 치밀화가 다소 감소하였다.

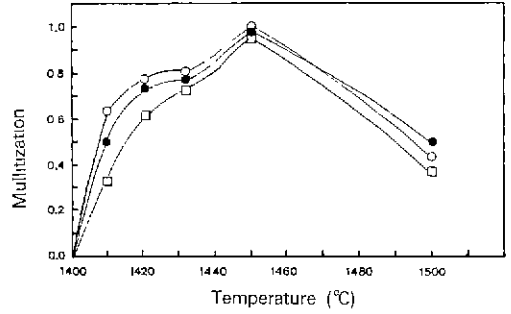


Fig. 6. Mullite vs firing temperature. Calcined at ○: 1100°C, ●: 1200°C and □: 1300°C.

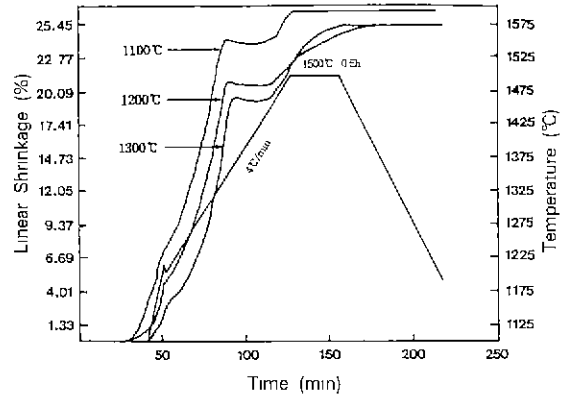


Fig. 7. Nonisothermal shrinkage curve for powder compacts treated at different calcination temperatures.

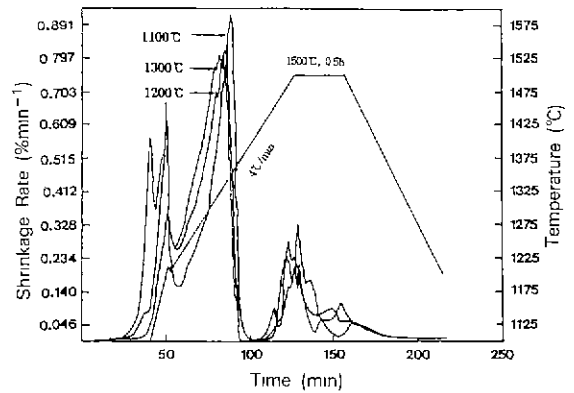


Fig. 8. Nonisothermal shrinkage rate for powder compacts treated at different calcination temperatures.

3.3. 수축거동

1500°C까지 연속가열에 따른 압분체의 열팽창곡선을 Figs. 7, 8에 나타내었다. 하소온도에 관계없이 유사한

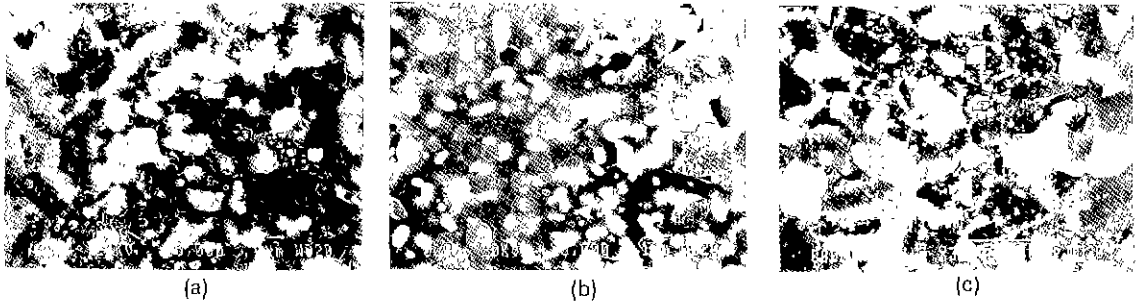


Fig. 9. Scanning electron micrographs of powders compacts sintered at (a) 1400°C, (b) 1450°C and (c) 1500°C for 5 h. Calcined at 1200°C.

수축거동을 나타내었으며, 최종 수축률은 25.4~26.3% (1500°C, 30분)이었고, 최대수축속도는 0.29~0.91%/min (1250°C 부근)이었다. 약 1400°C까지 가열시, 1100°C 하소물을 사용한 경우가 1200, 1300°C 하소물을 사용한 경우보다 수축률이 컸으며 또한 수축속도도 빨랐다. 이러한 결과가 압분체의 소결밀도(Fig. 3)에 반영되어 나타난 것 같다. 그러나, 1410°C 이상의 온도에서는 1100°C 하소물을 사용한 경우가 높은 수축률을 나타내었음에도 불구하고 상온에서의 소결밀도가 낮은 것은 많은 양의 t-ZrO₂가 m-ZrO₂로 전이했기 때문이라 생각된다. 지르코니아의 해리와 플라이트화가 일어나는 1325~1430°C 온도 범위에서는 더 이상의 수축이 일어나지 않았다. 그 이후 플라이트의 생성이 완료되는 온도 이상에서 수축이 다시 일어나서 최종 온도까지 지속되었다.

3.4. 미세구조

1200°C 하소물을 사용한 압분체의 1400, 1450, 1500°C에서 5시간 소성후의 미세구조를 Fig. 9에 나타내었다. 1400°C 소성에서는 비교적 미세한 입자들로 구성된 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으며, 약 0.2 μm 정도의 크기를 갖는 입체기공이 넓게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 그러나, 소성온도가 1450°C가 되면서 플라이트의 입성장이 현저하였으며 이들은 지르코니아 스피넬 입자를 둘러싸고 있었다(Fig. 9b). 또한 비교적 큰 기공이 국부적으로 존재하였으며, 1400°C 소성에서의 미세한 입체기공은 소실하였다. 1500°C 소성에서는, 플라이트의 α-Al₂O₃와 비정질 SiO₂ 로의 분해로 말미암아 비교적 큰 기공을 남기면서 플라이트 구조가 부분적으로 붕괴되었다. 대단히 미세한 α-Al₂O₃ 입자(≈0.3 μm)는 플라이트의 입체에 집중되어 있었다(Fig. 9c). 2종류의 지르코니아 입자 즉, 대단히 작은 크기(<1 μm)를 갖는 구형의 입내지르코니아와 비교적 큰 크기(<5 μm)의 다각형 형상의 입체지르코니아를 관찰되었다. 전자는 t-ZrO₂이고 후자는

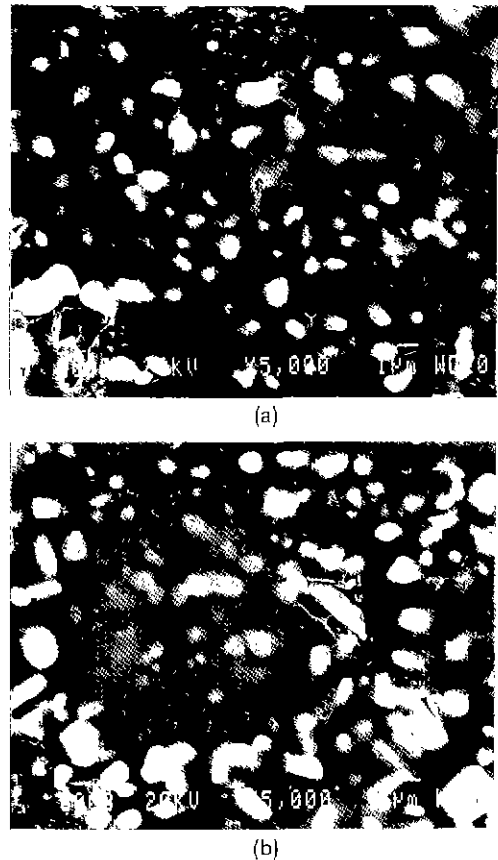


Fig. 10. Scanning electron micrographs of powder compacts sintered at (a) 1450°C. Calcined at (a) 1100°C and (b) 1200°C.

m-ZrO₂ 입자로 생각된다. 동일한 소성온도(1450°C)에서 얻어진 소결체의 미세구조에 미치는 하소온도의 영향은 뚜렷하지 않았다(Fig. 10).

3.5. 기계적 성질

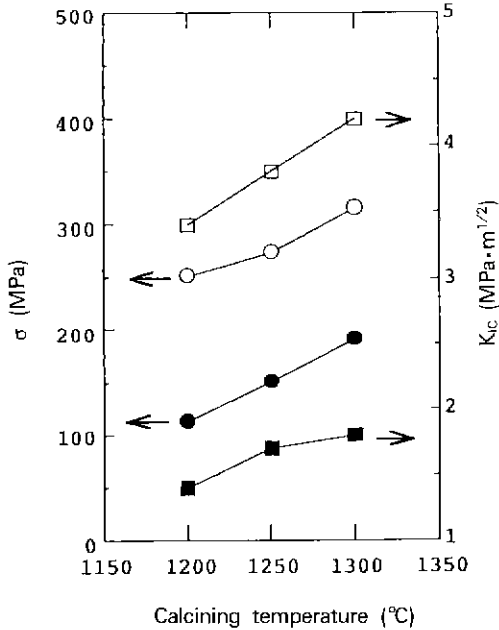


Fig. 11. Fracture strength (σ) and toughness (K_{1c}) vs calcining temperature. Fired at 1450°C (○, □) and 1500°C (●, ■).

1450, 1500°C 소결체의 상온 파괴강도와 인성을 하소 온도의 함수로써 Fig. 11에 나타내었다. 동일한 소성온도 하에서의 파괴강도(σ), 인성(K_{1c})은 하소온도가 증가할수록 증가하였다. 동일한 온도로 처리된 하소물을 사용한 경우, 1450°C 소결체가 1500°C 소결체에 비하여 높은 파괴강도와 인성을 나타내었다. 이러한 기계적 특성은 반응소결과정과 관련지어 다음과 같이 설명될 수 있다. i) 1100, 1200°C 하소물을 사용한 경우, 스피넬의 생성 반응이 1350°C까지 지속된다면¹⁷⁾, 1450°C까지 소성할 동안 부가적인 스피넬의 생성에 따른 부피팽창은 소결체의 기계적 성질을 저하시킬 수 있다. ii) t-ZrO₂ 입자의 안정성은 그들의 입자크기에 의존한다. 1450°C 소결체에 비하여 1500°C 소결체는 ZrO₂의 입자크기가 크고(Fig. 9), t-ZrO₂ 분율이 현저히 감소하며(Fig. 5), 따라서 기계적 성질이 저하된다. iii) 1500°C 소결체는 몰라이트의 분해에 따른 큰 기공과 규산질 액상의 생성으로 말미암아 기계적 물성값이 낮게 된다.

4. 결 론

1200, 1300°C 하소물을 사용한 경우에 비하여 1100°C 하소물을 사용한 경우 소성시 몰라이트화가 빨리 진행

되었으며, 이 반응은 1450°C에서 완료되었다. 하소온도의 감소는 소성과정중 스피넬의 연속적인 생성에 따른 부피팽창으로 인하여 σ 및 K_{1c} 값을 감소시켰다. 1450°C에서 소성시, 1300°C 하소물을 사용한 몰라이트/스피넬/지르코니아 소결체의 밀도, 파괴강도, 인성은 각각 3.57 g/cm³, 316 MPa, 4.2 MPa·m^{1/2}이었다. 하소온도에 관계없이 1500°C까지 연속가열시의 수축곡선은 유사하였으며, 최종수축률은 25.4~26.3%, 최대수축속도는 0.41~0.47%/mm이었다. 1400°C 소성시 대단히 미세한 입계기공을 함유하는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으며, 1450°C 하에서 기지의 입성장은 현저하였다. 1500°C 하에서 몰라이트의 분해가 일어났으며, 입자크기가 큰 다각형의 ZrO₂ 입자의 생성을 확인할 수 있었다. 또한, 몰라이트의 분해와 다량의 m-ZrO₂의 생성은 소결체의 기계적 성질을 저하시켰다.

REFERENCES

1. C.J. Bergeron and S.H. Risbud, "Introduction to Phase Equilibria in Ceramics," pp. 43-45, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1984.
2. J.S. Wallace, G. Petzow and N. Claussen, "Microstructure and Property Development of in Situ-Reacted Mullite-ZrO₂ Composites," pp. 436-442 in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, edited by N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
3. P. Boch and J.P. Giry, "Preparation and Properties of Reaction-Sintered Mullite-ZrO₂ Ceramics," *Mater. Sci. Eng.*, **71**, 39-48 (1985).
4. G. Orange, G. Fantozzi, F. Cambier, C. Leblud, A. Anseau and A. Leveche, "High Temperature Mechanical Properties of Reaction-Sintered Mullite/Zirconia and Mullite/Alumina/Zirconia Composite," *J. Mater. Sci.*, **20**(7), 2533-2540 (1985).
5. J.S. Moya and M.I. Osendi, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite/ZrO₂ Composites," *J. Mater. Sci.*, **19**(9), 2909-2914 (1984).
6. Q.M. Yuan, J.Q. Tan, J.Y. Shen, X.H. Zhu and Z.F. Yang, "Processing and Microstructure of Mullite-Zirconia Composites Prepared from Sol-Gel Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 268-269 (1986).
7. J.S. Wallace, N. Claussen, M. Ruhle and G. Petzow, "Development of Phases in in-situ Reacted Mullite-Zirconia Composites," in *Surface and Interfaces in Ceramic and Ceramic Metal Systems*, J.A. Pask and A.G. Evans, Plenum Press, New York, 1981.
8. S. Prochazka, J.S. Wallace and N. Claussen, "Microstructure of Sintered Mullite-Zirconia Composites," *J*

- Am. Ceram. Soc.* **66**, C-125 (1983).
9. E.D. Rupo, T.E. Carruthers and R.J. Brook, "Identification of Stages in Reactive Hot Pressing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 468 (1978).
 10. A. Leriche, M. Deletter and F. Cambier, "Relations Among Microstructure and Mechanical Properties in Reaction-Sintered Mullite-Zirconia Composites," pp. 1083-1089 in *Advances in Ceramics, Vol. 24: Science and Technology of Zirconia III*, edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Hanagida, The American Ceramic Society, Inc, Westerville, Ohio, 1988.
 11. P. Boch, J.P. Giry and P.D.D. Rodgiro, "Reaction Sintering of Mullite-Based Ceramics." 307-314 in *Ceramic Materials Components for Engines*, edited by W. Bunk and H. Hausner, Verlag Deutsche Keramische Gesellschaft, saarbruchen, 1986.
 12. 박홍채, 이윤복, 이철규, 오기동, "지르콘의 탄소열환원에 의한 ZrC/SiC의 합성," *공업화학*, **5**(6), 1044-1055 (1994).
 13. P. Pena, P. Miranzo, J.S. Moya and S.D. Aza, "Multi-component Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering: Part 1 ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-CaO System," *J. Mater. Sci.*, **20**, 2011-2022 (1985).
 14. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), 15-19 (1987).
 15. K. Nihara, R. Morena and D.P.H. Hasselman, "Evaluation of KIC of brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to Indent Ratio," *J. Mater. Sci. Letter*, **1**, 13-16 (1982).
 16. P. Miranzo, P. Pena, J.S. Moya and S.D. Aza, "Multi-component Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering: Part 2 System ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-MgO," *J. Mater. Sci.*, **20**, 2702-2710 (1985).
 17. T. Hattori and J. Mohri, "Formation Process of Spinel (MgAl₂O₄) by a Thermal Decomposition of a Freeze-Dried Sulfate," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **89**(6), 15-19 (1981).