

점토 광물로부터 제어 침전법에 의한 고순도 알루미나의 합성 (I) 점토 광물로부터 수화 황산 알루미늄 및 알루미나의 제조

노태환, 이현수*, 손명모*, 박희찬

부산대학교 무기재료공학과

*대구공업전문대학 요업과

Synthesis of High Purity Alumina by Controlled Precipitation Method from Clay Minerals (I) Preparation of Aluminum Sulfate Hydrate and Alumina from Clay Minerals

T.H. Noh, H.S. Lee*, M.M. Son*, H.C. Park

Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National University, Pusan 609-735

*Dept. of Ceramics, Tae-Gu Technical Junior College, Taegu 704-350

요 약 점토 광물로부터 황산 처리법을 이용하여 수화 황산 알루미늄을 제조하였다. 하동 카올린을 황산 처리하였을 때 수화 황산 알루미늄 형성에 미치는 카올린의 하소 온도와 하소 시간, 산처리 반응 온도와 반응 시간 및 황산의 농도의 영향을 조사하였다. 또한, 황산 처리된 용액으로부터 수화 황산 알루미늄이 석출되는 최적 조건을 구하였으며, 생성된 수화 황산 알루미늄을 상온에서 1200°C 까지 각각의 온도 구간에서 열처리한 분말에 대해서 XRD, TG-DTA, FT-IR, SEM, 입도 분석 및 불순물 분석을 하였다.

최적 조건 하에서, 카올린 중의 알루미나가 수화 황산 알루미늄으로 생성되는 전환율은 약 60%였고, XRD, TG-DTA, FT-IR 등의 분석 결과로부터 생성된 수화 황산 알루미늄의 열분해 반응은 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow \text{amorphous alumina} \rightarrow \gamma\text{-alumina} \rightarrow \delta\text{-alumina} \rightarrow \theta\text{-alumina} \rightarrow \alpha\text{-alumina}$ 이었다. 또한 생성된 수화 황산 알루미늄을 1200°C에서 하소 하여 얻은 알루미나 분말의 순도는 99.99%였다.

Abstract Aluminum sulfate hydrate was prepared using sulfuric acid from Ha-dong kaolin. The effects of calcination-temperature and calcination-time of kaolin, reaction-temperature and reaction-time, and sulfuric acid concentration on the formation of aluminum sulfate hydrate were investigated. The precipitation condition of aluminum sulfate hydrate from sulfuric acid solution was determined. Also, the products heat-treated at different temperatures have been investigated by X-ray diffraction, thermogravimetry, differential thermal analysis, Fourier transform infrared spectrophotometer, scanning electron microscopy, particle size distribution analysis and chemical analysis.

In the optimum condition, the conversion of aluminum oxide in kaolin to aluminum sulfate hydrate was 60%. From the results of XRD, TG-DTA, and FT-IR, it is suggested that the aluminum sulfate hydrate is thermally decomposed as follows; $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow \text{amorphous alumina} \rightarrow \gamma\text{-alumina} \rightarrow \delta\text{-alumina} \rightarrow \theta\text{-alumina} \rightarrow \alpha\text{-alumina}$. The purity of alumina powder prepared by calcining aluminum sulfate hydrate at 1200°C was 99.99 percent.

1. 서 론

알루미나는 열적, 기계적 성질, 전기 절연성이 우수하고, 높은 내화도 및 내식성으로 인하여 전자재료, 고온재료, 절연재료 및 광학재

료로 널리 사용되고 있으며 기술발전과 더불어 그 수요가 급증하고 있다. 이러한 알루미나는 bauxite로부터 Bayer법에 의하여 전통적으로 제조되어 왔으나 bauxite는 세계적으로 그 품위가 저하되어 가고 있고 특정지역에 편

재되어 있어 그 수급상황이 어려워지고 있다¹³⁾. 따라서, bauxite이외의 함알루미나 광물인 명반석 다이아스포아 및 점토광물인 카올린으로부터 알루미나를 제조하는 기술이 요구되고 있는 실정이고 이에 대한 연구가 각국에서 활발히 진행되고 있다¹⁴⁻¹⁶⁾. 그러나, 우리나라에서는 점토광물인 카올린을 주로 전통적인 도자기, 내화물 원료등에 사용하고 있다¹⁷⁻¹⁸⁾. 그러므로 명반석 및 다이아스포아의 매장량이 매우 적고 bauxite가 산출되지 않는 우리나라에서는 국내에 다량 매장되어 있는 카올린광물로부터 알루미나 추출법을 개발하여야 할 것이다.

본 연구의 목적은 하동 지방에 풍부하게 매장되어 있는 카올린으로부터 황산 처리법을 이용하여 수화 황산 알루미늄 및 고순도 알루미나를 제조하는데 있다. 즉, 수화 황산 알루미늄 생성에 미치는 카올린의 하소 온도와 하소 시간, 산처리 반응 온도와 반응 시간 및 황산의 농도 등의 영향에 대하여 조사 연구하여 수화 황산 알루미늄 제조에 대한 최적 조건을 제시하고자 하였다. 또한 이 수화 황산 알루미늄을 하소하여 알루미나를 제조하고, 수화 황산 알루미늄으로부터 알루미나가 생성되는 열분해에 대한 활성화 에너지를 Kissinger법으로 구하였다^{10), 20)}.

2. 실험방법

2.1. 출발 원료

본 연구의 출발원료로는 수비 정제된 경남 하동산 백색 카올린을 사용하였다. 이 원료를 습식 분쇄하여 표준체로 200mesh 통과분을 건조시킨 후 황산에 대한 용출을 높이기 위하여 원료 분말을 하소하여 본 실험의 시료로 사용하였다.

원료의 화학 성분 분석은 KSL 4007규격에 의하여 행하였다. 시료의 화학 조성은 Table. 1과 같다. 사용된 경남 하동산 백색 카올린에 대한 X-선 회절 분석과 열분석 결과는 Fig. 1, 2와 같다.

Table 1. Chemical composition of kaolin

composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Ig. loss
wt. %	45.50	38.50	0.49	0.98	0.48	13.78

X-선 회절분석 결과 이 kaolin을 구성하는 주광물은 meta-halloysite로 분석되었다. 또한 Fig.2에서 알 수 있는 바와 같이 500°C 부근에서 결정수탈수 반응에 의한 급격한 흡열 반응을 볼 수 있고, 920°C부근에서 알루미나와 실리카가 반응하여 Al-Si 스피넬이 형성됨을 알 수 있다.

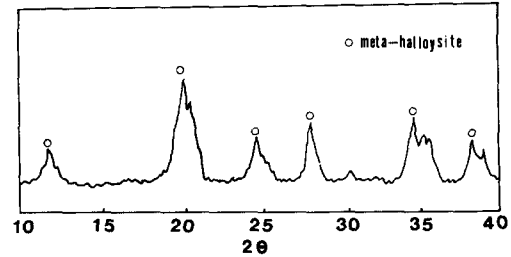


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of kaolin

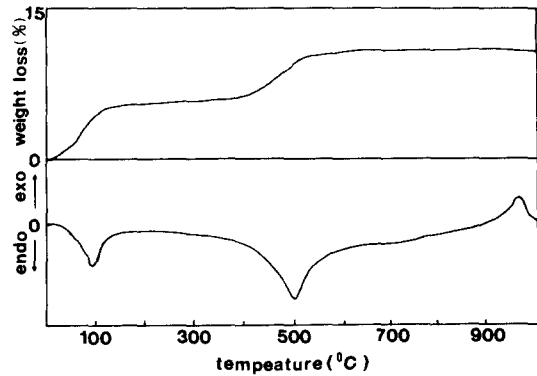


Fig. 2 TG and DTA curves of kaolin

2.2. 카올린 원료로부터 수화 황산 알루미늄으로의 전화율

본 실험에서 사용한 반응 장치는 Fig. 3과 같다. 반응 장치의 삼구 플라스크에 하소된 시료 18g과 황산용액 600ml을 가하여 항온조에서 반응 처리하였다. 이것을 여과하여 주성분이 황산 알루미늄(aluminum sulfate)인 여과 용액과 불용성 잔사로 분리하였다. 이 여과 용액을 일정량의 에탄올과 혼합 후 24시간 침전 유지 시켰다. 이 침전물을 여과한 후 60°C에서 충분히 건조시켜 수화 황산 알루미늄을 제조하였다. 이 때 카올린의 하소 온도와 하소 시간, 산처리 반응 온도와 반응 시간 및 황산 농도 등의 변화에 따른 수화 황산 알

루미늄으로의 전화율을 다음 식을 적용하여 조사하였다.

$$\text{전화율(\%)} = \frac{\text{황산 처리로 전화된 수화 황산 알루미늄의 몰 수}}{\text{카올린 중의 알루미늄의 몰 수}} \times 100$$

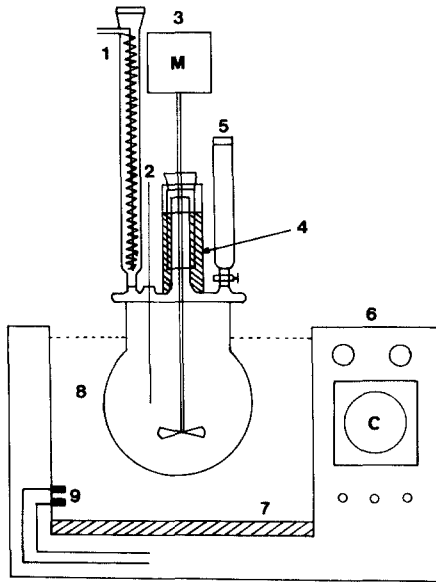


Fig. 3. Schematic diagram of reaction equipment

- | | |
|---------------------|----------------|
| 1. reflux condensor | 2. thermometer |
| 3. stirrer | 4. water glass |
| 5. dropping funnel | 6. controller |
| 7. heating element | 8. water bath |
| 9. convection pump | |

2.3. 기기 분석

X-선 회절 분석은 Rigaku사의 X-선 회절 분석기를 사용하였으며, 측정 조건은 Nikel filter로 단색화한 $\text{CuK}\alpha(\lambda=1.5405\text{\AA})$, 40kV, 20mA, scanning speed $2^\circ/\text{min}$ 로 행하였다. 열 분석은 표준 물질로 하소한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하여 Rigaku사의 TG-DTA 분석기를 사용하였으며, 측정 조건은 30mg씩 평량하여 백금 도가니에 넣고 대기 중에서 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 1200°C 까지 가열하였다. 또한, 황산 처리로 얻은 수화 황산 알루미늄 및 이를 하소하여 얻은 알루미늄의 형상 및 크기를 알아보기 위하여 I.S.I사의 주사형 전자 현미경으로 관찰하였으며, 입도 분석은 HORIBA CAPA-700 Particle Size Distribution Analyzer로 행하였다. 불순물 분석은 Shimadzu사의 AA-660

원자 흡광 분석기를 사용하였고, 적외선 분광 분석은 Hittachi Model 270-30으로 $4,000\text{cm}^{-1}$ 에서 400cm^{-1} 의 파수 범위에서 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 카올린 하소 온도 및 시간에 따른 수화 황산 알루미늄으로의 전화율

카올린의 하소온도가 수화황산알루미늄의 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 카올린 50g을 자체 도가니에 넣고 전기로에서 각각의 온도별로 하소하였다. 하소 시간은 2시간으로 고정하였고, 황산 농도 1.09mol/liter, 반응 시간은 2시간, 반응 온도 80°C 로 고정하였다. 침전제는 에탄올을 사용하였고 침전제 양은 반응 여액 1liter 당 4.5liter의 에탄올을 첨가하였다¹⁶⁾. 하소 온도에 따른 수화 황산 알루미늄으로의 전화율은, 하소 온도 700, 750, 800, 850 및 900°C 에서 각기 26.8, 46.5, 60.9, 44.9 및 25.9%였다.

수화 황산 알루미늄으로의 전화율은 800°C 부근에서 최대값을, 800°C 를 기준으로 하여 온도가 낮거나 높아짐에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. Kaolin의 주성분인 meta-halloysite가 600°C 부근에서 분해하면서 활성화되기 시작하여 700°C 부근에서는 meta-halloysite 일부가 불완전하게 활성화되고 800°C 부근에서 활성화가 가장 많이 일어난다고 생각된다. 따라서 수화 황산 알루미늄으로의 전화율은 800°C 에서 최대값을 나타내고, 그 이하의 온도에서는 낮은 값을 보인다고 생각된다. 800°C 이상에서는 활성화된 알루미늄이 상전이 온도인 900°C 부근에 접근하므로 수화 황산 알루미늄으로의 전화율이 감소된다고 생각된다¹⁹⁾.

또한, 카올린 하소시간의 변화가 수화황산 알루미늄의 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 상기의 제조조건하에서 하소 시간을 1, 2, 3, 5 및 10시간으로 각각 변화시켜 실험하였다. 그 결과 하소 시간에 따른 수화 황산 알루미늄으로의 전화율은, 하소 시간 1, 2, 3, 5 및 10시간에서 각기 54.4, 58.5, 61.0, 56.6 및 50.1%였다.

800°C 에서 하소 시간의 변화에 따른 수화 황산 알루미늄으로 생성되는 전화율은 큰 차이가 없었으며, 적당한 하소 시간은 2-3시간

정도로 생각된다.

3.2. 반응 온도 및 반응 시간에 따른 수화 황산 알루미늄으로의 전화율

상기 실험 결과로부터 카올린을 800°C에서 3시간 동안 하소한 시료를 일련의 다음 실험에 사용하였다. 수화황산 알루미늄의 형성에 미치는 반응온도의 영향을 조사하기 위하여 황산 농도 1.09mol/liter, 반응 시간 2시간으로 고정하였고 반응 온도를 50°C에서 90°C까지 10°C간격으로 변화시켰다. 이때 수화 황산 알루미늄으로의 전화율은 반응 온도 50, 60, 70, 80 및 90°C에서 각기 10.7, 17.8, 28.6, 61.0 및 59.3%였다.

여기서 알 수 있는 바와 같이 수화 황산 알루미늄으로의 전화율은 반응온도가 높아짐에 따라 증가하고 있으나, 90°C에서는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 H₂SO₄가 H⁺와 SO₄²⁻로 해리되는 Arrhenius의 해리 이론식으로 부터 일부 설명될 수 있을 것이다¹²⁾. 온도가 80°C까지 증가할 수록 평형정수, K값이 커져서 전화율이 증가하고 90°C에서는 H₂SO₄의 해리도는 증가하나 발생기 산소의 발생으로 인한 H₂SO₄의 강한 산화 작용으로 Al³⁺이 Al₂O₃로 자기 부동태화되어 용해도가 저화되기 때문에 황산 알루미늄 염으로의 전화율이 감소되는 것으로 생각된다.

앞의 실험 결과로부터 반응 온도 80°C, 황산 농도 1.09mol/liter로 고정시키고 반응 시간을 변화시켜 보았다. 반응 시간을 1, 2, 3, 4 및 5시간으로 변화시켰을 때 전화율은 각기 27.7, 56.4, 62.6, 51.9 및 45.4%였다.

반응 시간이 길어짐에 따라 수화 황산 알루미늄으로의 전화율은 증가하고 있고 3시간 반응시켰을 때 최대 전화율을 보이고 있으나, 반응 시간이 3시간 이상 4시간에 이를 때는 감소하는 경향을 보이고 있다. 적당한 반응시간은 2-3시간으로 나타났다.

3.3. 황산 농도에 따른 수화 황산 알루미늄으로의 전화율

상기 실험 결과로부터 반응 온도를 80°C, 반응 시간 3시간으로 고정하여 다음의 실험을 행하였다. 황산 농도를 1.09mol/liter에서 7.12mol/liter까지 변화시켰다. 이 실험 결과는

Table.2와 같다.

Table. 2. Conversion percent of kaolin to aluminium sulfate hydrate as a function of Sulfuric acid

H ₂ SO ₄ concentration (mol/liter) concentration	conversion percent (%)
1.09	27.7
2.33	56.4
3.73	62.6
5.32	51.9
7.12	45.4

C₂H₅OH를 침전제로 이용했을 경우 황산 농도 1.09mol/liter일때 최대의 수화 황산 알루미늄으로의 전화율을 보였다. 수화 황산 알루미늄에 미치는 황산 농도의 영향은 앞서 설명한 Arrhenius의 황산 해리 이론과 황산의 산화 작용으로 설명될 수 있을 것이다.

3.4. 기기 분석 결과

3.4.1. 수화 황산 알루미늄의 가열 변화

최적 조건 하에서 제조된 침전물을 각 온도 구간에서 1시간 동안 열처리 한 시료에 대한 X-선 회절분석을 Table.3에 나타내었다. Table 3에서 알 수 있듯이, 동결 건조한 시료는 Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O이고, 60°C에서 건조한 침전물은 Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O 및 Al₂(SO₄)₃ · 6H₂O의 회절 peak가 나타나며, 100°C에서 1시간 동안 열처리한 생성물은 Al₂(SO₄)₃ · 6H₂O와 Al₂(SO₄)₃의 회절 pattern이 있지만, 150°C에서 700°C까지의 온도 범위에서는 Al₂(SO₄)₃만의 회절 peak가 존재하고 있다. 800°C에서는 비정질 알루미늄이나 Al₂(SO₄)₃와 함께 나타나고, 900°C와 1000°C에서는 γ-alumina가, 1050°C에서는 δ-alumina와 θ-alumina의 혼합물이, 1100°C에서는 δ-alumina, θ-alumina, 및 α-alumina의 혼합물이, 1200°C에서는 α-alumina가 생성됨을 확인하였다. 이는 Taichi Sato⁸⁾가 보고한 바와 유사한 전이 형태를 보여주었다. γ-alumina에서 δ-alumina로, δ-alumina에서 θ-alumina로, θ-alumina에서 α-alumina로의 상전이 관계는 Fig.4의 열분석 곡선에서도 1117°C와 1245°C에서의 두 개의 발열 peak로써 설명할 수 있다.

Table. 3. Phase detected by X-ray diffraction patterns of precipitates and products derived from precipitates heated at various temperatures

temperature(°C)	phase detected
freeze dried	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
60	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O + Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$
100	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O + Al_2(SO_4)_3$
150	$Al_2(SO_4)_3$
200	$Al_2(SO_4)_3$
400	$Al_2(SO_4)_3$
600	$Al_2(SO_4)_3$
700	$Al_2(SO_4)_3$
800	$Al_2(SO_4)_3 + \text{amorphous alumina}$
900	$\gamma-Al_2O_3$
1000	$\gamma-Al_2O_3$
1050	$\delta + \theta - Al_2O_3$
1100	$\delta + \theta + \alpha - Al_2O_3$
1200	$\delta - Al_2O_3$

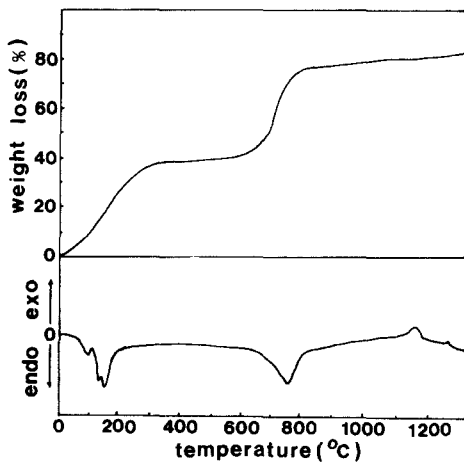


Fig. 4 TG and DTA curves of precipitates

Fig.4에서 알 수 있듯이, 84, 110, 127 및 784°C에서 네 개의 흡열 반응이 나타나고 있다. 84, 110 및 127°C에서의 흡열 peak는 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 가 $Al_2(SO_4)_3$ 로 전이할 때의 결정수의 탈수 때문이라고 생각된다. 한편, 730°C에서 791°C까지 일어나고 있는 흡열반응은 784°C에서의 흡열 peak가 $Al_2(SO_4)_3$ 의 열분해에 의해 황산기가 제거되었을때, 비정질 알루미늄

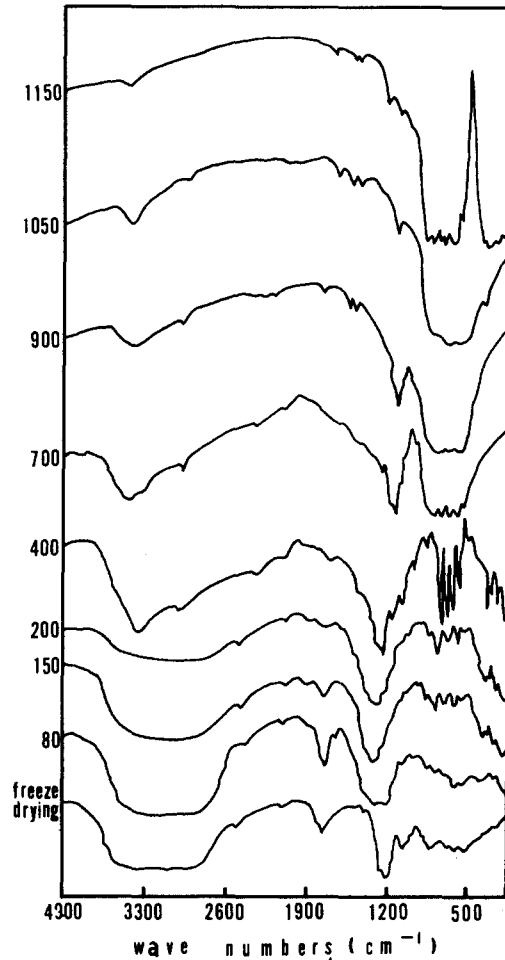


Fig. 5 Fourier transform infrared spectra for powders calcined at different temperatures(°C)

미나로 전이함을 나타내 준다고 생각된다. 또한, 흡열 반응은 Fig.4의 TG곡선에서 알 수 있듯이, 기울기가 변화하는 근방에서 일어나고 있음을 볼 수 있으며, 이에 대한 해석은 각 온도 구간에서 열처리한 생성물에 대한 Fig.5의 IR Spectra에서 볼 수 있는 바와 같이, 결정수와 황산기에 대한 흡수대의 변화로써 설명할 수 있을 것이다. 한편, TG곡선에서 300°C 이하에서의 결정수의 탈수로 인한 감량 변화는 약 40%이었고, 그 이후의 SO_3 방출에 의한 감량 변화가 약 40%이었다.

Fig. 5의 적외선 스펙트럼에 나타나 있듯이, 약 $2800cm^{-1}$ 에서 $3800cm^{-1}$ 주위에 위치한 OH-stretching band가, $1660cm^{-1}$ 에서는 OH-

분 침상으로 불규칙하며 응집체를 보이고 있다. 또한, 침전물을 1200°C에서 1시간 하소하여 얻은 α-Al₂O₃도 침전물이 미립자인 관계로 심한 응집 상태를 나타냄을 볼 수 있다.

한편, 침전물과 침전물을 200, 400, 700, 900, 1000 및 1200°C에서 하소한 분말의 평균 입자 크기를 측정 한 결과, 침전물은 1.03μm, 200°C 하소 분말 0.61μm, 400°C 하소 분말 0.52μm, 700°C 하소 분말 0.42μm, 900°C 하소 분말 0.31μm, 1000°C 하소 분말 0.47μm, 1200°C 하소 분말 0.93μm였다. 900°C 이상으로 열처리할 경우, 즉 γ-Al₂O₃에서 α-Al₂O₃로 전이할 때 미립자들간에 부분적으로 소결 반응을 일으켜 응집한다고 생각된다.

3. 5. Al₂O₃ 생성에 대한 활성화 에너지

본 실험은 DTA에 의한 Kissinger법²⁰⁾을 이용하여 승온 속도 변화에 따른 peak의 온도를 구한 후 logφ/Tm과 peak온도의 역수를 plot하고 최소자승법으로 그 기울기로부터 활성화 에너지를 구하였다. Kissinger는 DTA를

이용하여 반응 차수에 제한을 받지 않고 활성화 에너지를 구할 수 있는 식을 유도하였는데, 그 식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial(\ln\phi/Tm^2)}{\partial(1/Tm)} = -\frac{\Delta E}{R}$$

- 여기서, φ : 승온 속도
- Tm : 최대 peak 온도
- R : 기체 상수
- ΔE : 활성화 에너지

이 관계식으로부터, lnφ/Tm²과 1/Tm의 기울기로부터 ΔE를 구할 수 있다.

Fig. 7, Fig. 8은 하소 온도 800°C, 반응 온도 80°C, 반응 시간 3시간, 황산의 농도 1.09mol/liter의 여액을 C₂H₅OH속에서 침전시켜 얻은 황산 알루미늄염을 승온 속도 5, 8, 10, 12, 15, 18, 20°C/min로 가열할 때의 peak 온도(Tm) 변화를 나타내었다. 이 침전물의 열분해 반응은 다음과 같이 3단계 분해 반응을 TG-DTA, XRD 및 FT-IR 분석으로부터 확인하고 각기 단계별로 분해 활성화 에너지를 구하였다.

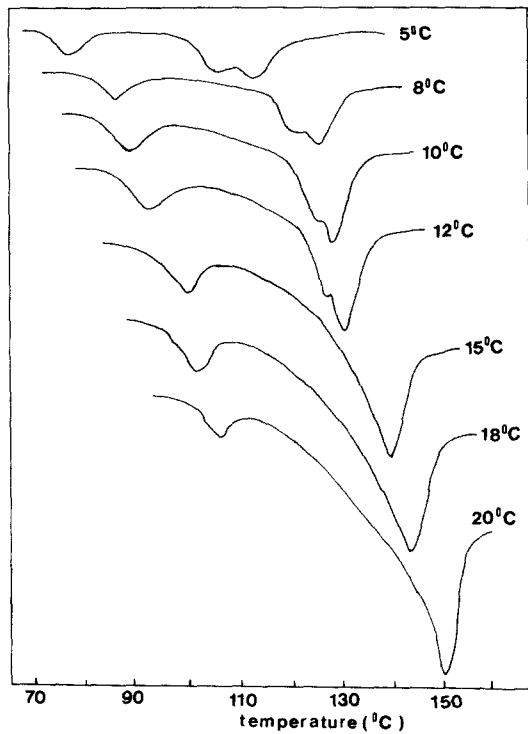


Fig. 7 Variation of the peak temperatures at the 1st and 2nd stages

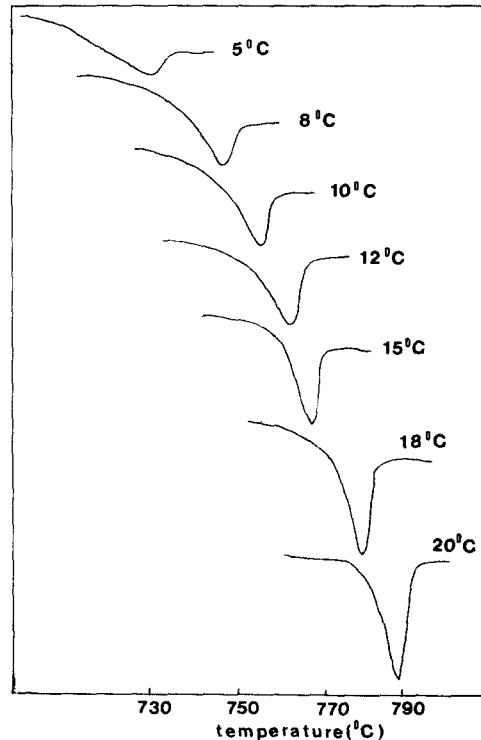
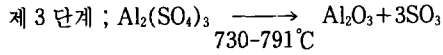
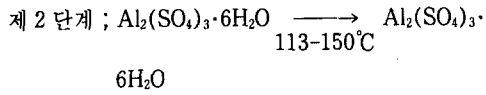
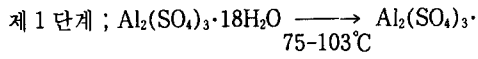


Fig. 8 Variation of the peak temperatures at the 3rd stages



이와 같은 각 단계의 활성화 에너지를 구하기 위하여 각 peak 온도에서의 $1000/T_m$ 과 $\ln(\phi/T_m^2)$ 의 값을 계산하였다. 이 가운데에서 제 1 단계의 활성화 에너지를 구하기 위한 Kissinger plot는 Fig. 9와 같다. 제 1, 2, 3 단계별 분해 반응 활성화 에너지는 각기 11.31, 11.88, 및 48.16Kcal/mol였다.

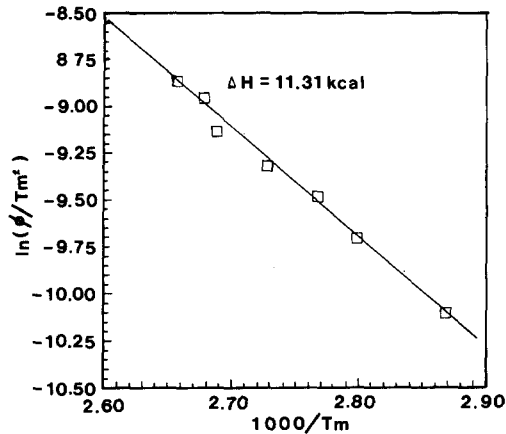


Fig. 9 Kinetics of thermal decomposition at the 1st stage.

4. 결 론

- 1) 하동 카올린으로부터 황산처리반응에 의한 황산 알루미늄염 생성 최적조건은 카올린 하소 온도 800°C, 하소 시간 3시간, 카올린과 황산의 반응 온도 80°C, 반응 시간 3시간, 황산의 농도 1.09mol/liter이었으며, 이 때 황산 알루미늄염 생성 전환율은 약 60%였다.
- 2) 황산 알루미늄 염의 열분해 반응은 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{amorphous alumina} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$

$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 였다.

- 3) 원료에서 다량의 불순물로 존재하는 Fe는 거의 검출되지 않았다. 침전물에서 얻은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 순도는 거의 99.99%였다.
- 4) 황산 알루미늄 염의 열분해에 관한 활성화 에너지는 1단계는 제1차 탈수반응으로 활성화 에너지는 11.31Kcal/mol, 2단계는 제 2 차 탈수 반응으로 활성화 에너지는 11.88Kcal/mol, 3단계는 SO_2 방출 반응으로 활성화 에너지는 48.16Kcal/mol이다.

후 기

이 연구는 90년도 한국과학재단 과제 번호 : 901-0603-024-2의 연구비지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) R. L. Coble, J. Am. Ceram. Soc., 45(3), 123(1962)
- 2) K. Hamanv, et al, J. Ceram. Asso. Japan, 94(3), 365(1986)
- 3) K. Damimon, et al, J. Ceram, Asso. Japan, 94(2), 273(1986)
- 4) Y.S. Kim and F.R. Monforte, Bull. Am. Ceram. Soc., 50(6), 532(1971)
- 5) K.S. Maxdiyasi, C.T. Lynch, and J.S. Smith, J. Am. Ceram. Soc., 49(7), 372 (1965)
- 6) L. Berrin, D.W. Johnson, and D.J. Nitti, Bull. Am. Ceram. Soc., 51(11), 840(1972)
- 7) E. Kato, E. Daimon, and Nanbu, J. Am Ceram. Soc., 64(8), 436(1981)
- 8) Taichi Sato, Fusaji Ozawa and Shuji Ikoma, J. appl. Chem. Biotechnol., 28, 811 (1978)
- 9) 최석진, 박서호, 김기문, 임균택, 전남대학교 축매 연구소 연구보고, vol. 1 p.47 (1979)
- 10) 변수일, 이수영, 김중희, 요업학회지, 16 (1), 13(1979)
- 11) 신병식, 맹중재, 요업학회지, 18(3), 182 (1981)
- 12) 백용혁, 이종근, 요업학회지, 19(2), 157 (1982)
- 13) 손용운, 김대수, 임석중, 대한 금속 학회

- 지, 24(3), 227(1986)
- 14) 이경희, 박한수, 송명신, 요업학회지, 24(5), 431(1987)
- 15) 박희찬, 조원제, 최경남, 요업학회지, 24(5), 437(1987)
- 16) 박희찬, 조원제, 강효경, 손명모, 요업학회지, 26(1), 81(1989)
- 17) 정형진, 강일구, 심문택, 요업학회지, 8(2), 113(1971)
- 18) 이종근, 한상목, 조항근, 김철영, 요업학회지, 10(2), 61(1973)
- 19) 박용성, 이철태, 유영홍, 화학 공학지, 24(4), 291(1986)
- 20) 神戸博太郎, “熱分析”, 2nd ed., p. 129-131, 講談社, 東京(1977)