

수열 Hot press법에 의한 화강암 폐재의 고화체 형성과 AE특성 평가에 관한 연구

나 의 균 · 橋田俊之*

군산대학교 해양공과대학 기계공학부

*일본, 동북대학공학부 부속 파괴역학응용연구시설

Study on Evaluation of the Solidified Granitic Rock by Hydrothermal Hot Press Method and AE Characteristics

Na Eui Gyun and Hashida Toshiyuk

Department of Mechanical Engineering, Kunsan National University, Chonbuk, Korea, 573-360

*Research Institute for Fracture Technology, Dohoku University, Sendai, Japan, 980

초 록 본 연구는 화강암 폐재의 재활용을 목적으로 한 기초적인 연구로서, 분말형태의 화강암 폐재를 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 혼합하여 수열 hot press법에 의해 고화시켰다. 아울러 고화체의 기계적 성질을 평가하였으며, 미시적 조직구조의 변화 및 파괴거동을 파악하기 위해 음향방출실험을 실시하였다. 고화체의 기계적 성질은 수열온도의 의존성이 있었으며, 280°C에서 최대강도를 보였다. 또한 고화체의 파면은 수열온도에 따라 현저히 다른 양상을 보였으며, 수열실험동안 다양한 화합물이 생성되었다. 그 중에서 cyclowollastonite, tobermorite 및 rankinite 등은 강도를 향상시키는 주된 화합물이었고, crossite 및 xonotlite 등은 강도의 저하를 초래하였다. 한편, 기공이 많이 존재할수록 AE counts는 더 많이 발생하였으며, 최대하중에서 AE counts는 최대치를 보였고, 강도가 증가함에 따라 AE신호는 보다 많이 방출되었다.

Abstract Granitic waste mixed with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ powder was solidified by means of a hydrothermal hot press method. The tensile strength of solidified rocks was evaluated using Brazilian test. Acoustic emission(AE) signals produced during the test were monitored. The tensile strength of the solidified rocks depended upon hydrothermal temperature. The strength showed the highest value at the temperature of 280°C. It was observed that various kinds of products were formed during hydrothermal test. Among them, calcium silicate elements such as cyclowollastonite, tobermorite and rankinite increased the tensile strength, while crossite and xonotlite decreased it. Meanwhile, the greater blow holes existed, the more AE counts were produced. The maximum value of AE counts at fracture load was shown.

1. 서 론

화강암은 세계적으로 가장 광범위하게 분포되어 있다. 우리나라의 경우에도 전국적으로 산재되어 있으며, 특히 전라북도 익산시 지역에서 생산되고 있는 화강암은 질적인 면에서 우수성을 인정받고 있다. 그런데 화강암을 각종 제품으로 가공할 때에는 필연적으로 불연소성 산업폐기물인 암석폐기물이 나오게 된다. 원래 암석폐기물은 매립에 의해 처리하도

록 되어 있으나, NIMBY(Not In My Back Yard) 현상 및 지가상승 등으로 인하여 적당한 매립지를 구하기 어렵기 때문에 도로변이나 공장주변에 방치하고 있는 실정이다. 그 결과 환경오염 및 농작물의 피해가 속출하고 있다.

따라서 분말형태의 암석폐기물을 제2의 자원으로로서 보다 적극적으로 재활용할 필요가 있다. 이를 위해서는 수열 hot press법과^{1~3)} 같은 기술에 의해 암석폐기물을 고화시켜야

하며, 또한 다양한 실험조건에서 고화체를 얻어 재활용의 폭을 확대시킬 필요가 있다. 아울러 고화체 내부의 미세적 조직구조의 변화를 파악하고, 신재료의 개발이나 고화체의 재질을 개선하는데 유용하게 이용되고 있는 비파괴적 실험도 병행하여 실시할 필요가 있다.

본 연구에서는 상기의 목적을 달성하기 위해 암석폐기물과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 잘 섞고 난 후, 수열 hot press법에 의해 고화시킨 다음, 각종 기계적 성질을 얻기 위한 실험을 실시한다. 이어 음향방출법(Acoustic emission method: AE법)을 이용하여 고화체 내부에서 발생하는 음향파를 파악함으로써 고화체의 미세적 조직구조의 변화와 파괴과정을 규명하고, 이를 기계적 특성 등과 관련시켜 해석하고자 한다.

2. 실험 방법

실험장치

분말을 수열조건에서 기계적인 압력을 가하면서 고화체를 형성시키기 때문에 autoclave의 사용이 불가피하다. 또한 autoclave내부의 고압유체의 누설방지를 위한 장치 및 안전성에 대한 배려가 요구된다. 이와같은 점을 고려하여 수열조건에서 기계적 압착이 용이하도록 개발된 장치를 Fig. 1에 나타내었다.

장치를 간략히 소개하면, 우선 직경 30mm의 실린더 내부에 시료를 넣은 후, 상·하로부터 피스톤에 의해 시료에 일축압력을 가한다. 피스톤에는 시료로부터 압착되어 나오는 고압증기가 머물도록 하기 위한 공간이 있고, 이 공간에 의해 시료중의 수분이 조절된다. 또한 피스톤과 봉(rod)사이에는 테프론에 의한 gland packing이 있으며, 이는 상·하로부터의 압력에 의해 변형되어 내부에서 발생하는 고온증기의 누설을 방지시켜 고화반응중의 시료를 소요의 수열상태로 유지시키는 역할을 한다.

고화체의 합성

본 실험에 제공된 시료는 전라북도 익산시의 석재공장에서 화강암을 가공할 때 발생하는 분말형 화강암 폐기물이다. 화강암폐재에는 미소량의 철분과 다이아몬드의 성분이 혼재하지만 기술적으로 분리, 제거하는 것이 불가능하기 때문에 폐재 그 자체를 체를 통해 암석가루를 입도별로 분류한 다음, 90~106 μm

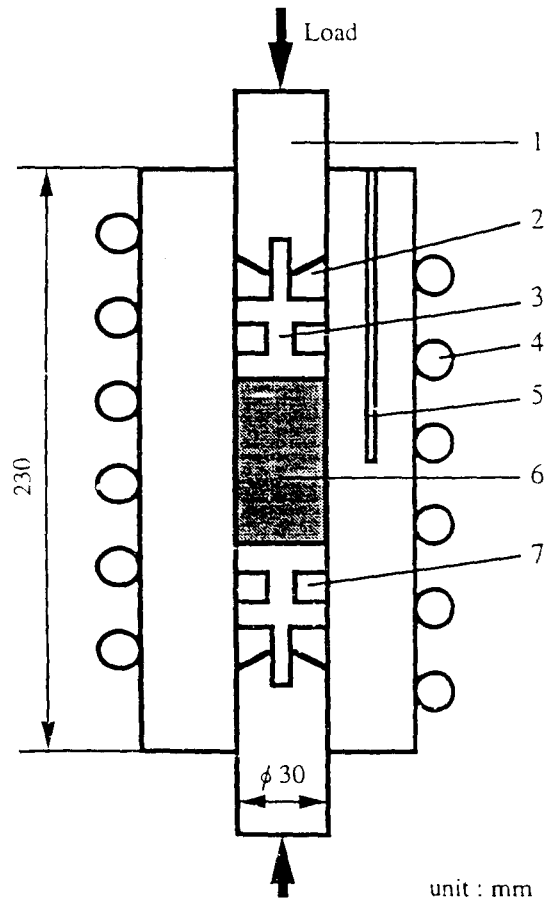


Fig. 1. Autoclave for hydrothermal hot pressing 1. Push rod, 2. Gland packing, 3. Cast rod, 4. Heater, 5. Thermocouple, 6. Sample, 7. Space for water retreat.

범위의 입도를 갖는 암석가루를 시료로 선택하였다.

표 1은 화강암 원석의 주된 화학적 조성을 나타낸 것이다. 산화규소 및 산화알루미늄 등과 같이 알칼리성 원소가 전체 성분의 약 85%를 차지하고 있다⁴⁾.

실험은 무게 40g의 암석분말에 4g의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가루를 잘 섞고 난 다음, NaOH용액(농도: 10ml/1)을 4ml 가하였다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가한 이유는 암석가루의 원소와 원소 사이의 계면을 엮어 주어 계면사이의 결합력을 향상시키기 위한 것이고, 증류수 대신 NaOH용액을 선택한 것은 고온상태에서 산화규소 및 산화알루미늄의 용해를 촉진시키는 역할을 하기 때문이다⁵⁾. 이어 잘 섞어진 시료를 hot press

Table 1. Chemical Compositions of Granitic Rock

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	P ₂ O ₅
69.48	0.39	15.96	0.88	1.61	0.036	0.53	2.94	4.52	3.91	0.09	0.02	0.13

장치에 충전시킨 후, 용량 10톤의 만능시험기를 이용하여 일축압력 40MPa을 반응시간동안 일정하게 유지시켰다. 피스톤에 의해 압력이 가해진 상태에서 온도상승속도를 9°C/min로 하여 250°C, 280°C 및 300°C까지 올려, 1시간동안 유지시킨 후, 냉각시켰으며, 약 80°C부근에서 고화체를 빼내었다. 유지시간을 1시간으로 정한 것은 전보에⁹⁾ 의한 것으로서, 1시간의 유지시간에서 최대강도를 얻었기 때문이다.

한편 실험을 실시하는 동안 dial gauge에 의해 온도상승에 따른 시료의 변위거동을 측정하였다. 또한 각 조건에서 얻어진 고화체에 대하여 전자비중계(ED-120T)에 의해 시료의 밀도를 구하였다.

고화체의 강도 평가

얻어진 원반상의 고화체를 10일정도 실내에 보관시킨 후, 에머리지 #800까지 연마를 실시한 다음, Fig. 2와 같은 장치에 의해 압열 실험(Brazilian test)를 실시하였다¹⁰⁾. 실험시 cross head의 속도는 0.2mm/min로 하였다. 구해진 파단하중(최대하중)을 다음 식에 대입하여 인장강도 σ_t 를 산출하였으며, 각 조건당 4개씩의 시편에서 얻은 값을 평균치를 취하여 data로 정리하였다.

$$\sigma_t = 2P_{max} / \pi d t$$

여기서, P_{max} : 최대하중, d : 시험편 직경, t : 시험편 두께, π : 원주율

고화체의 AE특성 평가

어떤 물체가 외력 또는 내부의 힘에 의해 변형이나 파괴가 일어나면 재료내부에 축적되어 있던 변형에너지는 파면형성에너지, 열에너지, 격자변형에너지 및 탄성파와 같은 여러 형태의 에너지로 변환된다¹¹⁾. 이 탄성파는 본질적으로 물체의 구성입자들이 사방으로 진동하여 가는 현상이며, 이 진동이 압전sensor에 의해 전기적 신호로 변환되어 AE신호로 검출된다. 이같은 AE법은 재료의 평가법으로

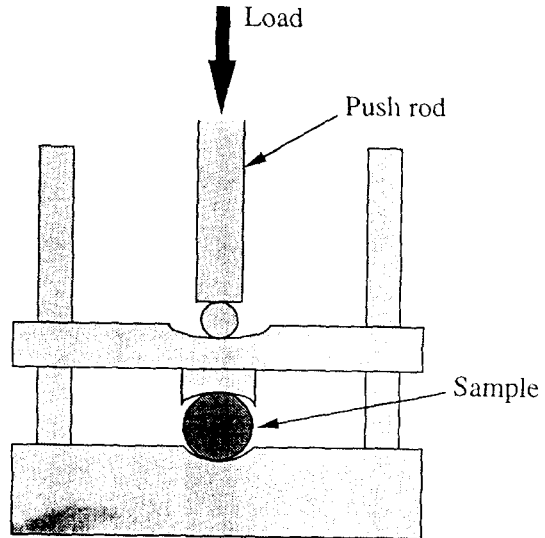


Fig. 2. Brazilian test

서 재료의 미세적 조직구조의 변화와 파괴과정을 실험적으로 해석하고, 신재료의 개발이나 기존재료의 재질개선에 중요한 정보를 제공한다¹²⁾.

Fig. 3은 AE계측장치를 나타낸 것으로서 AE sensor, 신호증폭기, 신호분석기(counter) 및 컴퓨터 등으로 구성되어 있다. AE센서는 UT-1000형태를 이용하였으며, 측정대상물이 암석이기 때문에 sensor의 주파수 응답특성을 고려하여 100~200KHz의 band pass filter를 구성하였다. Gain은 예증폭기의 60dB와 주증폭기의 20dB를 합하여 80dB로 하였으며, threshold는 47dB로 하였다. AE신호 파형의 계수방법에는 여러가지가 있으나, 여기에서는 AE counts를 이용하였다. AE신호파형의 처리 방법은 Fig. 4에 나타내었다.

AE측정에서는 실험중에 발생하는 잡음의 제거가 중요하다. 특히 하중을 가하는 rod부분과 시편사이의 접촉부에서 발생하는 잡음의 제거에 주의하지 않으면 안된다. 본 실험에서는 봉과 시편의 접촉부에 기포를 갖는 sponge pad를 삽입시켜서 잡음을 제거하였다.

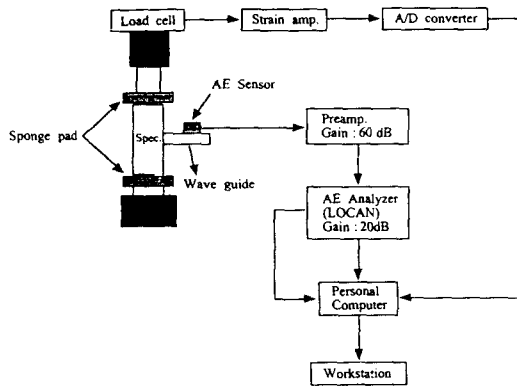


Fig. 3. Measurement system of AE signals

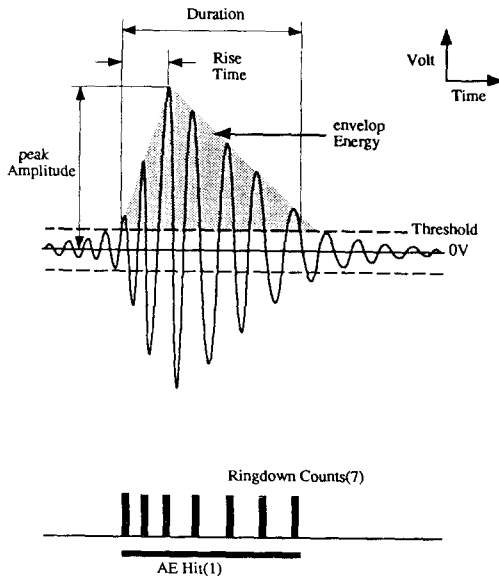
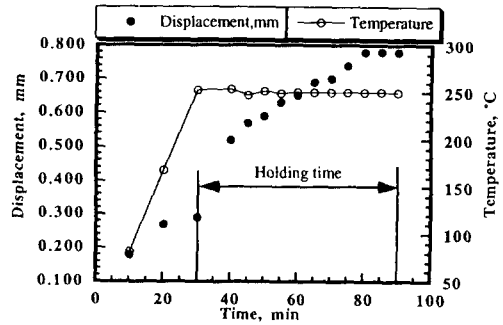


Fig. 4. Waveform of AE signals

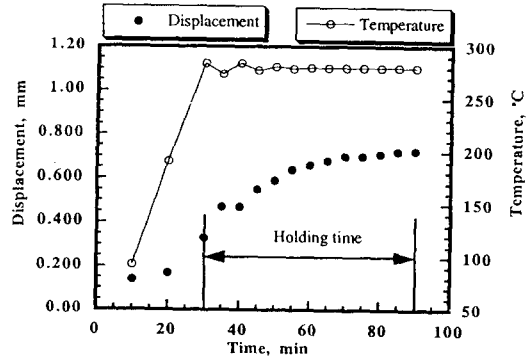
3. 결과 및 고찰

고화거동

Fig. 5는 수열실험동안 화강암 폐재와 Ca(OH)₂와 NaOH용액과의 반응을 거시적으로 평가하기 위해 나타난 것이다. 본 그림에서 변위는 수열실험동안 피스톤의 수축량을 의미하는 것이다. 250°C인 경우, 유지시간에 따라 수축 변위량의 구배가 급하지만, 수열온도가 280°C인 경우에는 비교적 완만한 기울기를 보이고 있다. 유지시간동안 250°C인 경우에는 변위차가 약 0.5mm인데 반해, 수열온도가 280°C 일 때는 0.25mm로 감소하였다. 다시말



(a). Temp. 250°C



(b). Temp. 280°C

Fig. 5. Relations between displacement and holding time at 250°C and 280°C

해, 수열온도에 따라 폐재의 고화거동이 다르고, 후자의 경우가 전자에 비해 수축량이 적다는 것을 의미하며, 이는 반응시간동안 수축량 정도가 고화체의 기계적 성질에 직·간접적으로 관련이 있을 것으로 추정된다.

반응온도가 고화체의 기계적 성질에 미치는 영향

Fig. 6은 반응온도와 고화체의 인장강도와 관계의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼, 반응온도가 250°C에서 얻어진 고화체의 강도는 1.49MPa, 280°C에서는 3.36MPa, 그리고 300°C에서 얻어진 강도는 2.92MPa이다. 또한 각 수열조건에서 얻어진 Data값에 대해 구해진 표준편차는 250°C에서는 0.22, 280°C에서는 0.31 그리고 300°C인 경우에는 0.24로서 Data값들의 분산은 그렇게 크지 않았다.

일반적으로 증류수의 이온적은 온도가 높아짐에 따라 증가하다가, 300°C에서 최대치를 보이기 때문에 각종 수열실험에서 얻어진 강도는 온도가 높아질수록 강도가 증가하는 경

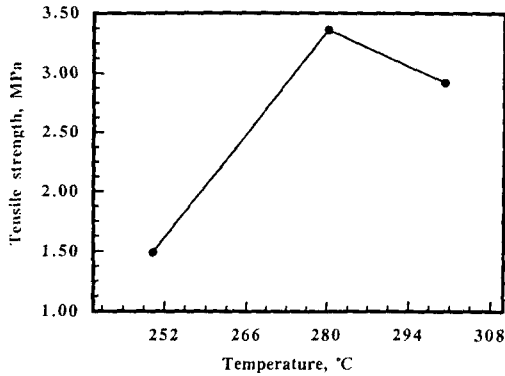


Fig. 6. Relationship between tensile strength and reaction temperature.

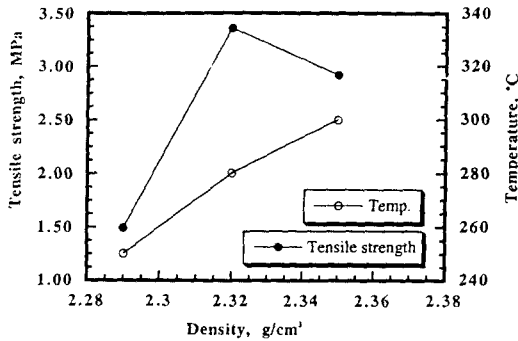


Fig. 7. Relations of tensile strength, density and temperature at 1hr holding time.

향을 보인다¹⁰⁾. 그러나 본 실험의 경우, 위에서 언급한 것처럼 280°C까지는 강도가 증가하였지만, 300°C에서는 오히려 강도가 저하하는 결과를 보인 것은 Ca(OH)₂의 첨가로 인해 수열반응이 억제되었기 때문으로 추정된다.

Fig. 7은 반응온도, 인장강도 및 밀도와와의 관계를 보인 것이다. 온도가 250°C에서 280°C로 높아짐에 따라 밀도와 더불어 인장강도도 증가하고 있음을 확인할 수 있다. Hosoi등은¹¹⁾ "SiO₂와 Al₂O₃가 주성분인 유리분말의 수열 hot press법에 의한 고화체의 형성에 관한 연구"에서 온도가 높아질수록 입자표면에서 반응층이 보다 두꺼워지면서 각종 이온(Na⁺, K⁺, Si⁴⁺, Al³⁺)이 방출되며, 260°C에서 분해되어 나온 OH⁻는 Si-O-Si, Al-O-Al 이온의 결합을 쉽게 깨뜨린다고 하였다. 이같은 연구결과는 본 연구에도 적용이 가능하다고 생각한다. 왜냐하면, 화강암을 구성하고 있는 원소들이 SiO₂와 Al₂O₃가 주성분이고, 수열온도가 250°C

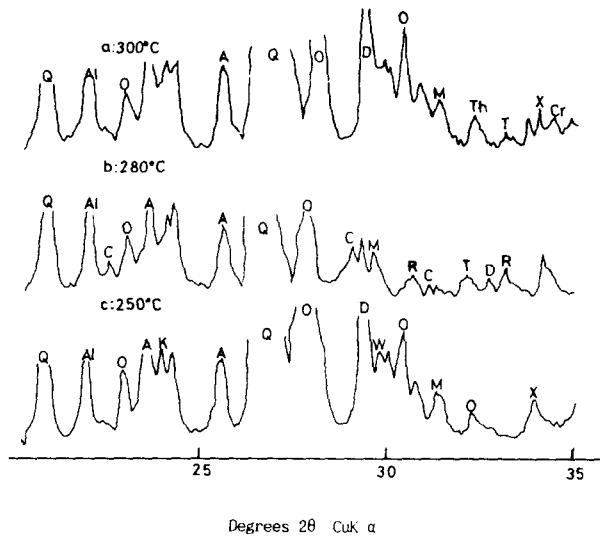
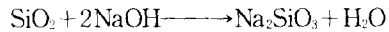


Fig. 8. X-ray diffraction profiles Symbols : Al : Albite, A : Anorthite, C : Cyclowollastonite, Cr : Crossite, D : Dravite, K : Kentrolite, M : Macachite, O : Oligoclase, Q : Quartz, R : Rankinite, T : Tobermorlite, Th : Thomsonite, W : Weberite, X : Xonotlite.

에서 300°C로서 거의 같은 범위에 있기 때문이다. 따라서 수열온도가 250°C에서 280°C로 높아짐에 따라 각 원소들의 표면에서의 반응층이 두꺼워질 것이며, 또한 화강암의 대표적인 원소인 SiO₂는 NaOH와 반응하여, 기본적으로 다음과 같이 규산염을 만들게 된다¹²⁾.



이러 입자의 표면이 용해된 채(반응층) 기계적인 압력에 의해 입자간의 결합은 더욱 가속된다. 그 결과, 수열온도가 높아질수록 강도와 밀도가 향상되는 것으로 사료된다.

이상의 실험결과에서 알 수 있는 것처럼, 고화체의 기계적 성질은 수열온도에 따라 각기 다른 결과가 얻어졌다. 수열온도에 따라 기계적인 성질이 왜 다르게 나타나는지를 보다 자세히 규명해 보기 위해 X선 회절실험결과와 주사전자현미경에 의한 미시적 관점에서 고찰하였다.

Fig. 8은 수열반응에 의해 어떠한 화합물이 생성되었는지를 알아보기 위해 X선회절실험을 실시한 결과를 보인 것이다. 그런데 tobermorite와 rankinite등과 같은 광물질은 고화체

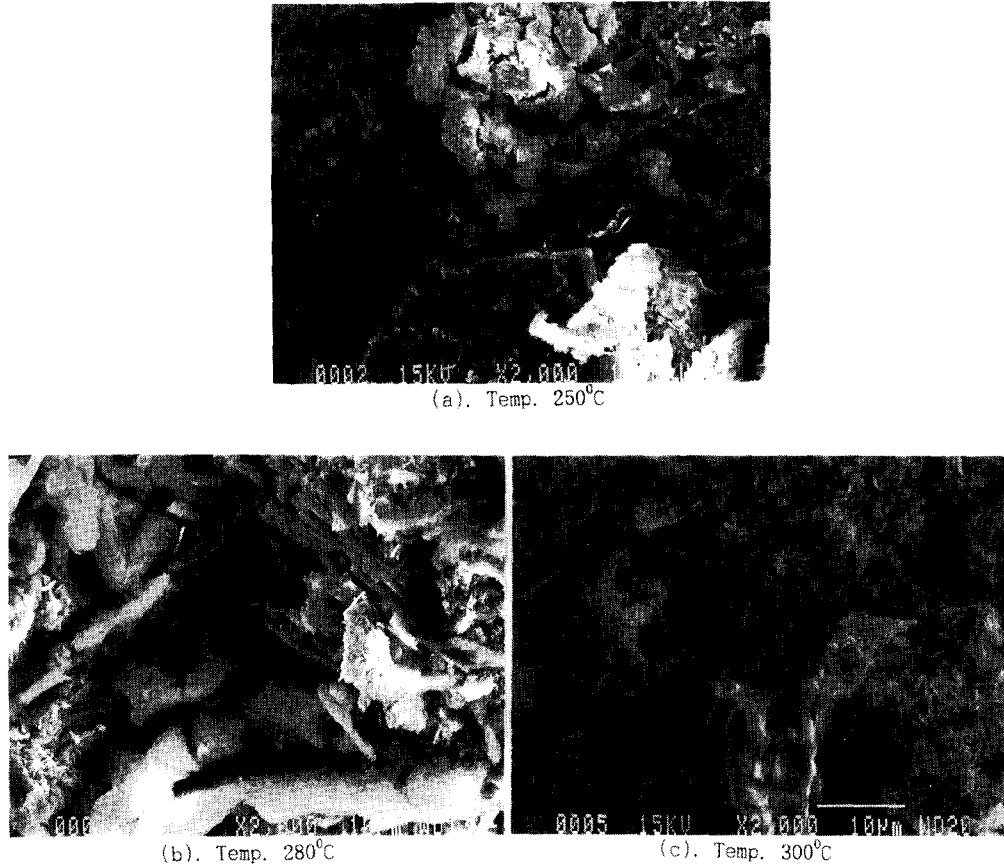


Fig. 9. SEM observation of fractured surfaces

의 강도를 향상시키는 반면, xonotlite들은 미량 존재하더라도 고화체의 강도를 저하시킨다고 하는 연구결과가 보고된 바 있다⁽¹⁰⁾. 이같은 사실을 근거로 하여, 본 실험에서 250°C에서는 전혀 나타나지 않았던 tobermorite, rankinite 및 cyclowollastonite 등의 calcium silicate계인 화합물이 280°C에서는 확인되었으며, 이들이 고화체의 강도를 높이는 역할을 하였을 것으로 사료된다. 300°C인 경우에는 280°C와 비교해 볼 때, crossite 및 xonotlite의 존재를 확인할 수 있었다. 수열온도가 300°C로 가장 높았음에도 강도가 280°C에 비해 약간 감소하고 있는 것은 이들 화합물 때문인 것으로 추정된다.

Fig. 9는 각 조건의 파면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 우선, 250°C인 경우에는 기공이 많이 존재하며, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 입자가 부분적으로 용해되어 암석입자간의 결합이 원활

하지 못한 상태를 보이고 있으나, 280°C로 온도가 높아짐에 따라 기공이 현저히 줄어들고 동시에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 거의 용해되어 입자간의 계면사이가 잘 결합되어 있음을 확인할 수 있다. 300°C인 경우에는 기공이 적고, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해가 보다 원활히 이루어졌으나, 제2의 화합물이 부분적으로 편석되어 있을 뿐만 아니라, 침상구조의 화합물이 파면 전반에 걸쳐 산재되어 있음을 볼 수 있다.

이상에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 잘 용해되어 입자간의 계면이 잘 결합되어 있는 280°C의 경우에는 가장 강도가 크게 나타났고, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 부분적으로 용해되어 암석입자간의 결합이 원활하지 못하고 기공이 많이 존재하는 250°C인 경우에는 강도가 가장 낮았다.

고화체의 AE거동 평가

AE법은 재료의 평가법으로서 재료의 미시적 변형과 파괴과정을 실험적으로 해석하는

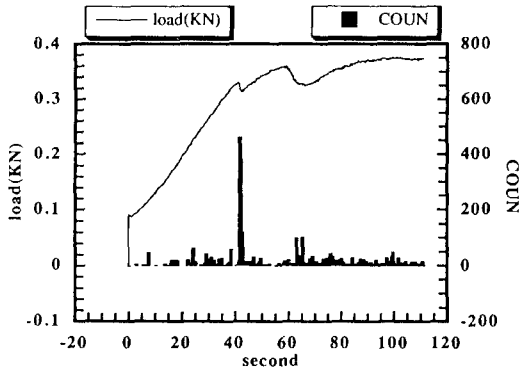
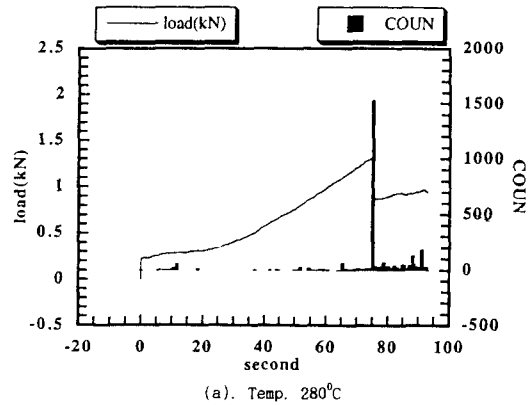


Fig. 10. AE behaviours of the solidified rock at 250°C

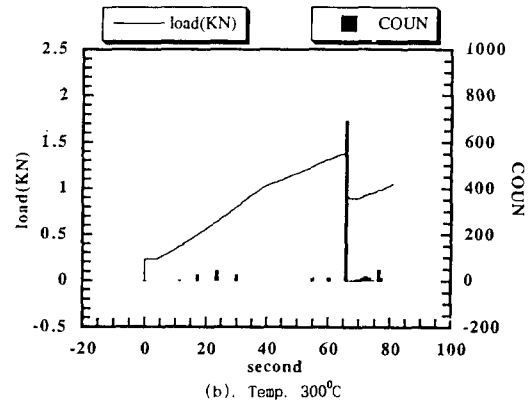
것이고, 신재료의 개발이나 기존 재료의 재질 개선에 중요한 정보를 제공한다. 본 연구에서는 AE변수 중에서 AE count를 택하여 자료를 정리하였다. AE count란 sensor에 도달된 신호의 시작점과 끝점이 기준치를 넘어서는 범위에서 1개의 AE신호로서 간주하는 것이다.

Fig. 10은 250°C인 경우의 AE거동을 보인 것이다. 초기하중을 지나면서 곧 바로 AE신호가 발생하여가다가, 어떤 하중에서 최대치를 보인 다음, 하중의 증감에 따라 AE신호가 증가 또는 감소하는 경향을 보이고 있다. 앞선 SEM관찰에서도 언급했듯이, 250°C에서 얻어진 고화체는 기공이 많이 존재하였고, 그 결과 초기하중과 같이 작은 적용하중에서도 기공이 응력집중의 원인으로 되어서 기공주위로부터 미시파괴가 우선적으로 발생하기 때문에 AE신호의 발생빈도가 초기에서부터 발생하여 어느하중(파괴하중)을 기점으로 저하하는 현상을 보이는 것으로 생각된다. 또한 초기하중에서 하중이 증가함에 따라, $Ca(OH)_2$ 가 부분적으로 용해되었기 때문에, 이들이 분리되면서 탄성파를 야기시키게 되고, 그 결과 AE신호가 더 발생하였을 것으로 추정된다.

한편 Brazilian실험에 의해 강도를 구하는 실험을 실시할 때, Fig. 10과 같은 거동을 보이면, 최대하중을 어떻게 결정할 것인지가 난해하다고 할 수 있다. 그러나 본 실험과 같이 AE장치를 동시에 설치하여, AE신호가 최대가 되는 하중점을 택하여 최대하중으로 간주하여 강도계산을 하면 별 문제가 없다고 생각한다. Fig. 11은 280°C 및 300°C에서 얻은 고화체의 AE거동을 보인 것이다. 어떠한 경우



(a). Temp. 280°C



(b). Temp. 300°C

Fig. 11. AE behaviours of the solidified rock at 280°C and 300°C

를 막론하고, 최대하중에서 AE신호가 최대치를 보이고 있음을 볼 수 있으나, 초기하중에서 하중치가 증가함에 따라 AE신호의 발생빈도는 250°C와는 다르게 훨씬 줄어들었음을 확인할 수 있다. 앞서도 언급했듯이, 강도가 250°C에 비해 큼에도 불구하고 AE counts가 적게 나오고 있는 것은 기공이 적고, 또한 $Ca(OH)_2$ 가 잘 용해되어 재결정화가 원활하게 이루어진 결과라고 해석된다.

한편, 250°C에서 AE counts는 450, 280°C에서는 1520, 300°C에서는 700으로서, 고화체의 인장강도는 최대 AE counts와 상관관계가 있음을 알 수 있다. 이같은 결과는 금속재료와 같이 강도가 증가함에 따라 AE신호의 발생빈도가 더 많아진다고 하는 일반적인 경향과¹³⁾ 유사하다.

4. 결 론

화강암 폐재와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 분말을 혼합하고 난 다음, 유지시간을 1시간으로 일정하게 하고, 수열온도를 변화시켜가면서 hot press 실험을 실시하였다. 이어 기계적 성질 및 AE 특성 등을 평가하였다. 이상의 실험에서 얻어진 결과는 다음과 같다.

1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 화강암 폐재와 혼합하여 수열실험을 실시했을 때, 고화체가 얻어졌으며, 수열온도가 280°C 에서 최대강도치를 보였다. 또한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 250°C 에서 부분적으로 용해되었으나, 온도가 높아질수록 용해가 보다 잘 이루어졌다.

2) 수열반응에 의해 생성된 cyclo wollastonite, tobermorite 및 rankinite 등은 고화체의 강도를 향상시키지만, crossite 및 xonotlite 등은 강도의 저하를 초래하였다.

3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 잘 용해되어 입자간의 계면이 결합된 고화체는 강도가 높았으나, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 부분적으로 용해된 경우에는 강도가 낮았다.

4) 최대하중에서 AE counts는 최대치를 보였으며, 고화체의 강도와 최대 counts와는 상관관계가 있었다. 또한 기공이 많은 다공성의 고화체는 최대하중 이전에도 상당히 많은 AE 신호가 발생하였다.

5) AE 실험은 원반형 시편을 이용하여 인장강도를 구하는 Brazilian 실험의 결과를 해석할 때, 난해성을 해결하는데 효과적이다.

감사의 글

본 연구는 군산대학교 “장·단기 해외연수 지원”에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 西岡 守, 山崎 伸道, 水熱ホットプレスによるユミウエイストリソ, 24, 7~11 (1991).
2. 山崎 伸道, 西岡 守, 水熱ホットプレスの

原理と装置, ニューセラミックス 10, 81~86, (1989).

3. 山崎 伸道, 西岡 守, 各種無機粉末の水熱固化體, ニューセラミックス 12, 67~71, (1989).
4. 南基庠, 花崗岩類의 風化現象에 있어서 主要成分의 相對的運動, 全北大學校 師範大學 論文集, 第3輯, 73~78, (1977).
5. 나의균외 2, 수열 Hot press법에 의한 화강암 폐재의 고화체형성 및 평가기술의 개발에 관한 연구, 한국재료학회지, 제5권, 제3호, 288~296.
6. 日本機械學會編, 岩石力學とその應用, 20~21, (1989).
7. Choi. N. S. and K. Takahashi, Characteristics of AE Wave Attenuation in Short Fiber Reinforced Plastic, J. of Composite Materials, Vol. 24, 1012~1028, (1990).
8. Papadakis. E. P, Physical Acoustics and Microstructure of Iron Alloys, International Materials Review, Vol. 29, No.1, 1~23, (1984).
9. Agarawal. A.B.L, An Investigation of the Acoustic Emission from Metals and a Proposed Mechanism for its Generation, Ph. D Thesis of Univ. of Michigan, (1968).
10. 仲根 裕司, 水熱ホットプレス法によるユンクリト廢材の固化體合成及び評價技術の開発に關する研究, 東北大學 修士學位論文, (1994).
11. K. Hosoi, S. Kawaki, N. Yamasaki, Densification Process for Spherical Glass Powders with the Same Particle Size by Hydrothermal Hot Pressing, Journal of Materials Science, 26, 6448~6452, (1991).
12. 이길상의 5명, 일반화학, p.547.
13. 정희돈, 음향방출법의 공학적 이용을 위한 기초, 대한기계학회지, 제34권, 제1호, 20~32, (1994).