

분무건조법에 의한 용사용 원적외선 세라믹/Al 복합분말제조 및 용사층의 특성

홍성준 · 김병희 · 민재웅 · 송병길 · 노재승 · 서동수

충남대학교 공과대학 재료공학과

Fabrication of Far-Infrared Ceramic/Al Composite Powders by Spray Drying Method and Characteristics of the Plasma Sprayed Coating Layer

S. J. Hong, B. H. Kim, J. W. Min, B. G. Song, J. S. Roh and D. S. Suhr

Dept. of Materials Science and Engineering, Chungnam National Univ.

(1999년 7월 27일 받음, 1999년 10월 20일 최종수정본 받음)

초 록 분무건조법으로 용사용 원적외선 세라믹/알루미늄 복합분말을 제조하여 플라즈마 용사법으로 알루미늄 모재에 용사한 후, 미세구조, 결정상, 열충격저항성 그리고 분광복사율을 조사하였다. 분무건조된 복합분말의 입형은 구형으로 34~105 μm 의 입도 분포를 나타내었으며 복합분말내에 알루미늄은 비교적 균일하게 분포하였다. 원적외선 세라믹 원료분말의 분광복사율은 8~14 μm 영역에서 높은 복사율을 보이고 있는 반면 용사층의 분광복사율은 3~14 μm 영역에서 높은 복사율을 보였다. 그러나 알루미늄 첨가량이 증가할수록 원적외선 방사특성은 감소하였다. 결과적으로 용사법으로 원적외선 방사특성의 큰 손실 없이 방사체를 제조하기 위해서는 20~30wt% Al을 첨가하여 복합분말을 제조하는 것이 가장 효율적이라고 판단된다.

Abstract Far infrared ceramic/aluminum composite powders for thermal spray were fabricated by spray drying method and investigated the characteristics of the plasma sprayed coating layers, i.e. microstructure, phases, thermal shock resistance and spectral emissivity. The shape of the spray dried composite powder was spherical and the particle size distribution was 34~105 μm . Aluminum was distributed homogeneously in the spray dried composite powder. Spectral emissivity of the plasma sprayed coating layer ranges from 3 to 14 μm whereas spectral emissivity of the raw ceramic powder ranges from 8 to 14 μm . And then spectral emissivity of the coatings was better than that of the raw powder but spectral emissivity was decreased with increasing aluminum content. It was found that aluminum content ranging from 20 to 30wt% was suitable for fabricating far-infrared radiator by plasma spraying method.

1. 서 론

원적외선 방사체 재료는 절대온도 이상에서는 항상 원적외선을 방사하지만 높은 효율의 열에너지를 이용하려면 상온 이상의 온도가 필요하며, 이렇게 가열하여 사용하는 방사체 재료로서 갖추어야 할 일반적인 특성들은 내열성, 열충격 저항성, 기계적 강도, 내식성, 내구성 등이 요구된다.^{1~4)} 이러한 특성을 가지는 원적외선 방사체 재료로는 일반적으로 산화물 세라믹스가 주재료로 선택되고 있으며, 각종 세라믹스의 원적외선 방사특성은 고효율 적외선 방사체, 원적외선 방사체, 저 효율 적외선 방사체⁵⁾로 구분된다. 고효율 적외선 방사체는 전 파장영역에서 흑체와 거의 비슷한 높은 방사율을 나타내고 원적외선 방사체는 단 파장에서 방사율이 낮고 원적외선 영역에서는 높은 방사율을 나타내며 저 효율 적외선 방사체는 전 파장영역에서 낮은 방사율을 나타낸다. 이와 같은 원적외선 방사체의 작용은 가열작용과 비 가열작용으로 구분되며 가열작용에 이용되는 원적외선 방사체에는 램프형, 튜브형, 허니컴형, 코팅형 등이 있다.⁶⁾ 이 중에서 코팅형 원적외선 방사체는 튜브 형태나 판 형태의 금속표면에 원적외선 방사 세라믹스를 피복하여 제조하며

피복방법에는 적시기(dipping)법, 분무(spray)법, 용사(thermal spray)법 등이 이용되고 있다. 여러 가지 제조방법들 중에서 최근에 용사법이 원적외선 방사체 제조에 많이 이용하고 있다. 용사법을 적용함에 있어서 용사용 세라믹 분말은 일반적으로 구형인 입자모양과 5~100 μm 의 입도분포를 가져야 하며⁷⁾ 입자의 형상 및 입도 분포에 따라 용사층의 미세구조에 크게 영향을 미치게 된다. 분말의 평균입자크기가 미세하거나 입형이 불규칙한 경우, 유동성이 좋지 않아 용사용 분말로서는 사용이 적합하지 않으므로 조립에 의한 입자크기의 증대 및 구형화가 요구된다. 구형 입자를 만들 수 있는 가장 간편한 방법은 분무건조법이다. 분무건조법은 경제적으로 구형의 입자와 균일한 입도 분포를 갖는 분말을 얻을 수 있으며, 특히 재현성이 있는 분말을 연속적으로 제조할 수 있다.^{8,9)} 그리고 플라즈마 용사법은 분말 형태의 재료를 고온의 플라즈마 화염 중에 혼입하여 용융시키고 고속으로 가속시켜 모재 표면에 강하게 접합시키는 기술이며, 용사법으로 제조된 원적외선 방사 제품에서 발생하는 가장 큰 문제점은 사용 중에 용사층이 박리되어 내구성이 떨어지는 것이며, 그 원인은 금속모재와 세라믹 용사층간의 열팽창계수 차이에서 발생하는 응력과 부주의한 사용에 의

한 응력에 기인한다. 이러한 응력 조건에서도 견딜 수 있는 용사층을 제조하기 위하여서는 금속모재와 세라믹 용사층 간의 열팽창계수 차이 완화와 접합강도 향상 및 용사층의 인성 향상이 요구된다. 이를 위하여 원적외선 세라믹분말에 인성이 우수한 금속분말을 혼합하여 제조된 용사용 세라믹/금속기 복합분말이 필요하나 상업적으로 판매되고 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 용사용 세라믹/Al 복합분말을 제조하기 위한 분무건조공정을 확립하고 세라믹/금속 혼합비 및 플라즈마 용사조건에 따른 용사층의 미세구조, 결정상, 열충격특성 그리고 원적외선 분광특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

원료분말로 사용한 원적외선 세라믹분말은 상업용으로 시판되고 있는 (주)한국바이오텍사의 평균입자크기가 4.15 μ m인 CH₃을 구입하여 사용하였으며, 금속분말은 평균입자크기 6.84 μ m인 알루미늄분말을 사용하였다. 분무건조는 동진기연(주)의 disc 형 분무기(Model : DJE-003R)를 이용하였으며 slurry 제조에는 결합제(5% bentonite)와 분산제(3% sodium tartrate)를 첨가하였으며 세라믹분말과 금속분말의 비는 50/50(wt%)으로 하고 solid content는 slurry 총 중량의 40, 50, 60%로 변화시켜 disc의 회전수를 6000, 7000, 8000, 9000, 10000r.p.m.으로 복합분말을 제조한 후 제조된 분말의 특성을 분석하여 Table 1에 나타낸 것처럼 최적의 분무건조 조건을 구명하였다. 이 조건으로 금속의 양을 0~50wt%까지 변화시켜 복합분말을 제조하였으며 분무건조된 복합분말은 주사전자현미경(SEM, HITACHI 2350)을 이용하여 입형과 단면 미세조직을 관찰하였다. 용사에 사용된 금속모재는 알루미늄 금속판으로 100mm×35mm×3mm로 가공하여 사용하였으며, 용사전 금속모재는 아세톤으로 탈지한 후 80mesh 알루미늄 grit로 blasting 하였으며, 이때 표면조도는 4.58 μ m이었다. 플라즈마 용사는 METCO사의 MBN을 이용하여 gun power, 용사거리 등을 변화시켜 용사층의 특성을 분석한 후 최적의 용사조건을 구명하였다. Table 2는 최적의 용사조건을 나타내었다. 용사층의 특성평가를 위해 조립분말의 혼합비에 따른 용사층의 미세조직을 주사전자현미경으로 분석하였고, 결정상 변화는 XRD로 분석하여 원료분말의 결정상과 비교하였다. 또한 용사층의 열충격 저항성은 $\Delta T =$

Table 1. Parameters for spray drying.

inlet air temperature	210°C
outlet air temperature	110°C
slurry temperature	25°C
slurry feeding rate	33ml/min
disc rotation speed	8000 R.P.M.
solid content	50%
aluminum content	0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50wt%
binder	5% bentonite
dispersive	3% sodium tartrate

Table 2. Parameters for plasma thermal spray.

Coating variable		
SPRAY GUN	gun type	MBN
	nozzle type	432
GAS		Ar-H ₂
	pressure - primary, psi	100
	- secondary, psi	80
	flow - primary(cc/min)	80
	- secondary(cc/min)	20
POWER	Ampere (A)	500
	Voltage (V)	80
POWDER FEED	feed rate (g/min)	60
	carrier gas flow rate (cc/min)	36
	carrier gas flow	36
spray distance (mm)		80
gun traverse rate(mm/sec)		100
rotating speed (mm/sec)		1,250

500°C의 조건에서 열 충격시험을 행한 후 용사층의 균열현상을 조사하였으며, 30° 굽힘시험을 통하여 모재와 용사층 간의 접합강도를 평가하였다. 그리고 용사층의 원적외선방사특성은 한국표준연구원의 Monochrometer ARC-150을 이용하여 측정온도 200°C에서 파장범위 3~14 μ m까지 분광 복사율을 측정한 후 원료 세라믹분말의 분광 복사율과 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료분말의 특성

Fig. 1은 본 연구에 사용된 원적외선 분말과 금속기 알루미늄 분말의 형상을 나타낸 전자현미경사진으로 먼저, Fig. 1(a)는 상업용으로 시판되고 있는 원적외선 분말((주)한국바이오텍사, CH₃ : 이하 CH₃)의 입형으로 미세한 입자들이 응집된 형태를 보이고있으며 이 분말을 레이저 입도분석기(Laser Particle Size Analyzer, FRITTSCH)로 측정 한 결과 분말의 입도분포는 0.16~30 μ m로 비교적 넓은 분포를 보였으며 입자크기는 평균 4.15 μ m를 나타내었다. 그리고 CH₃ 분말을 구성하고있는 성분을 알아보기 EDAX (KEVEX Super Quantum Dry)를 이용하여 원소 분석한 결과 Fe, Si, Cr, Mn, K, O 등의 원소가 검출되었으며 정확한 조성을 알아보기 위해 XRF를 이용하여 정량 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 분석결과 주된 조성은 Fe₂O₃, SiO₂, Mn₂O₃ 그리고 Cr₂O₃로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 금속기 알루미늄분말은 Fig. 1(b)에 보인 것처럼 구형의 입형으로 입도분포는 1~20 μ m로 비교적 좁은 입도 분포를 보였으며 평균입자크기는 6.84 μ m를 나타내었다. 알루미늄 분말을 EDAX로 원소 분석한 결과 95.5%Al로 구성되어 있음을 알 수 있었다. Fig. 2는 CH₃와 Al 분말의 XRD 분석결과로써 CH₃ 분말의 Fe₂O₃는 hematite상(phase)으로 존재하고 있으며, SiO₂는 quartz상 그리고 Mn₂O₃와 Cr₂O₃는 Mn_{1.5}Cr_{1.5}O₄의 형태로 존재함을 알 수

Table 3. Nominal chemical composition of raw materials.

CH ₃ powder	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Mn ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	BaO	IG-LOS
	43.96	24.81	21.91	3.33	0.39	0.25	3.09	0.10	0.71	0.11	0.04	0.80
Al powder	Al	Cu	Fe	Si	Mg							
	95.5	1.5	1.3	1.2	0.5							

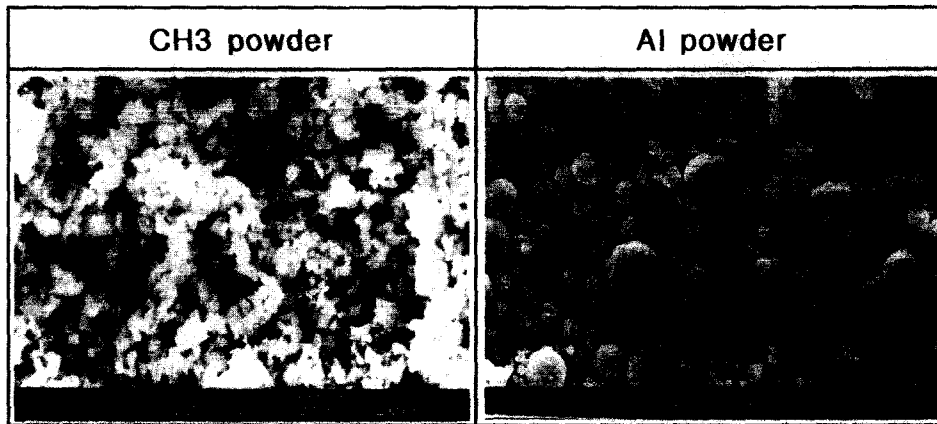


Fig. 1. SEM microstructure of the CH₃ and Al powder.

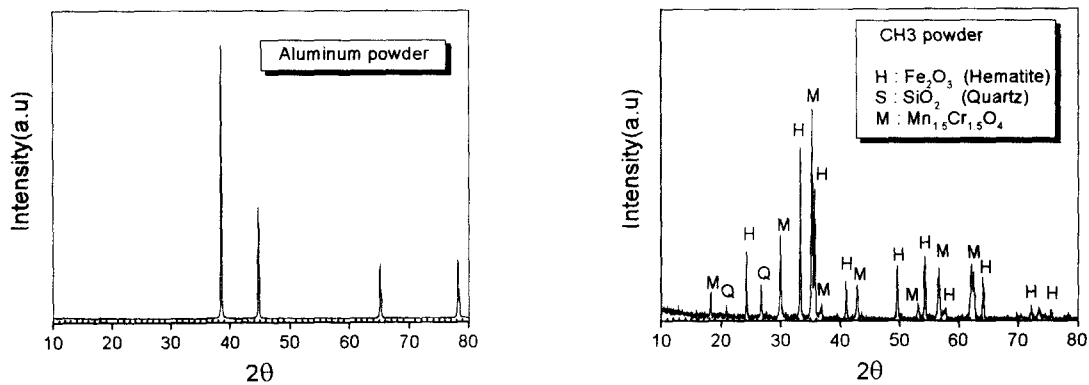


Fig. 2. XRD patterns of the CH₃ and Al powder.

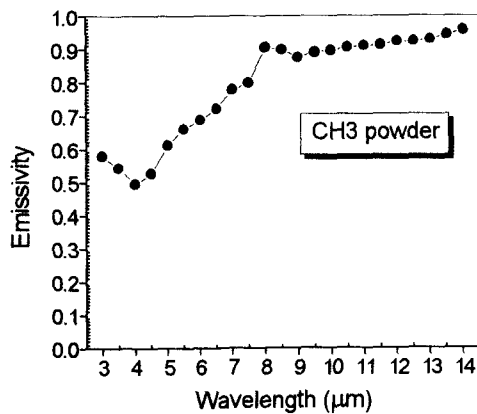


Fig. 3. Spectral emissivity of the CH₃ powder.

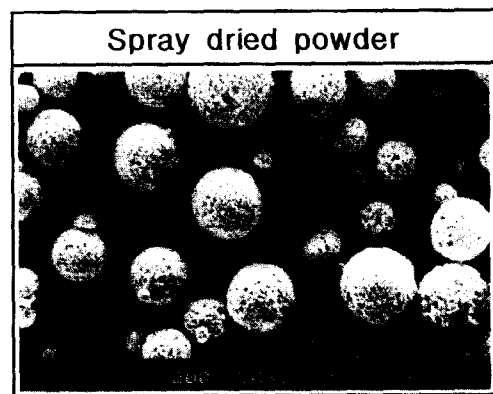


Fig. 4. SEM microstructure of the spray dried powder.

있었다. 그리고 CH₃ 분말의 원적외선 방사특성을 알아보기 위해 Monochrometer ARC-150을 이용하여 200℃에서 파장범위 3~14μm 까지 분광 복사율을 측정할 결과 Fig. 3

의 그림처럼 분광 복사율은 두 파장 구간으로 나누어져 있는 특성을 보였으며, 3~7μm 파장 구간까지는 낮은 복사율을 보였으나 8~14μm 파장구간에서는 높은 복사율 특성을

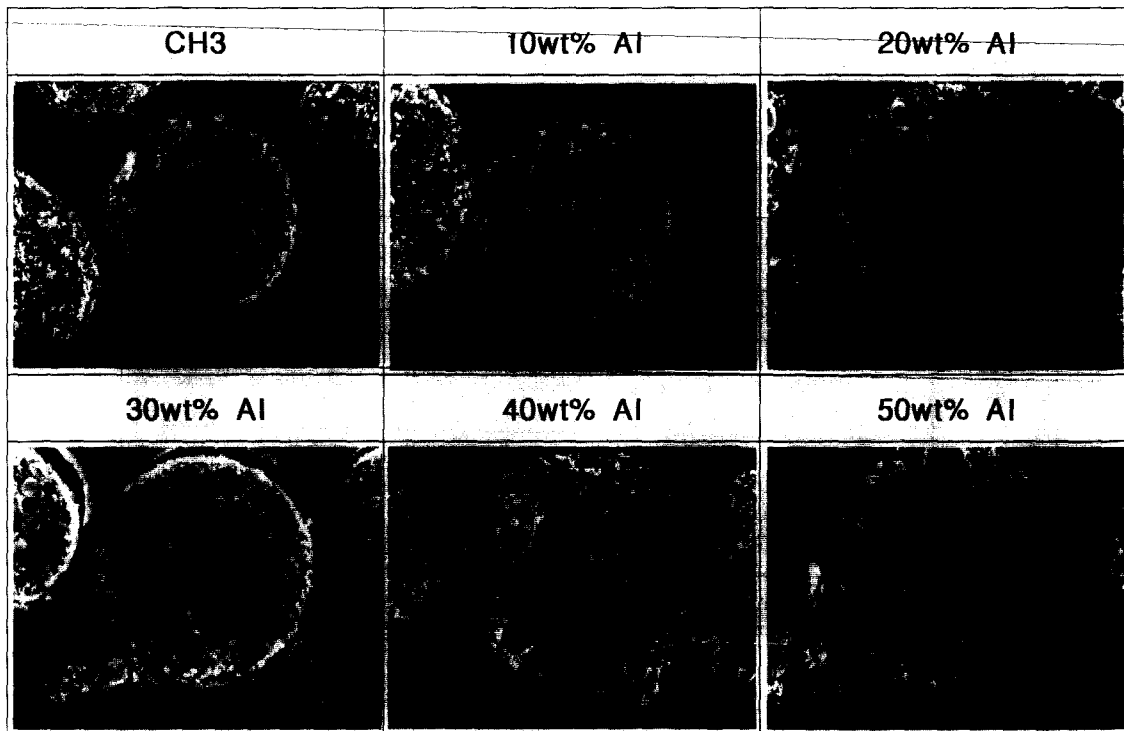


Fig. 5. SEM crosssectional microstructure of the spray dried powder depending on aluminum content.

보이는 분말임을 알 수 있었다.

3.2. 분무건조된 CH₃/Al 복합분말의 특성

용사용 세라믹 분말은 일반적으로 구형인 입자모양과 5~100 μ m의 입도분포를 가져야 하며⁷⁾ 입자의 형상 및 입도 분포에 따라 용사층의 미세구조에 크게 영향을 미치게 된다. 분말의 입자크기가 미세하거나 입형이 불규칙한 경우, 유동성이 좋지 않아 용사용 분말로서는 사용이 적합하지 않으므로 조립에 의한 입자크기의 증대 및 구형화가 요구된다. 원료분말인 CH₃분말은 유동성이 좋지 않아 용사용 분말로서는 적합하지 않기 때문에 유동성이 좋은 구형의 입자와 용사에 적합한 5~100 μ m의 입도분포를 갖도록 분무건조 조건을 최적화하기 위해 분무건조 조건 중 disc의 회전수 (r.p.m.)와 slurry 내의 solid content를 변화시켜 조립분말을 제조한 후, 분말의 특성을 분석하여 Table 1에 나타난 것과 같이 최적의 분무건조 조건을 구명하였다. 50%의 solid content와 disc 회전수 8000 r.p.m.의 조건에서 제조된 분말의 입형은 구형으로 1.57 sec/g 유동도를 보였으며 입도분포는 34~105 μ m를 보였다. Fig. 4는 최적의 분무건조 조건으로 제조된 조립분말의 입형을 나타낸 전자현미경 사진이다. Fig. 5는 CH₃/Al 비를 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50까지 변화시켜 Table 1의 조건으로 용사용 복합분말을 제조한 후, Al 함량에 따른 단면 미세조직의 전자현미경사진이다. 제조된 복합분말은 구형을 이루고 있으며 또한 알루미늄 분포도 비교적 균일하게 분포되어 있음을 보이고 있다.

3.3. 복합분말의 용사 특성

Fig. 6은 Table 2의 용사조건으로 CH₃/Al비에 따른 용사층의 단면 미세조직을 나타낸 전자현미경사진이다. 일반

적으로 용사층의 미세조직⁷⁾에는 용융 입자들이 형성하는 splat과 부분용융 또는 미 용융 입자, 그리고 미스크랙과 기공 등이 관찰되는데 Fig. 6의 용사층 미세조직에서 splat 형성을 보면 알루미늄이 들어있지 않은 CH₃ 분말의 경우에 용사층 내에 부분 용융 입자들이 존재하며 이것은 용사 중에 용점이 높은 세라믹분말의 일부 입자들이 플라즈마 화염의 중심에서 벗어나 충분한 열량을 받지 못하여 부분 용융 상태로 모재에 용착되기 때문에 용사층에는 부분 용융 입자들이 관찰되며 용사층의 기공분포는 CH₃보다 알루미늄의 함량이 증가할수록 조립분말의 낮은 조밀도 때문에 기공의 크기도 커지고 양도 많아짐을 보였다. 또한 용사층에는 세라믹스가 응고할 때 낮은 인성으로 인하여 생긴 수직 균열이 관찰되며 이러한 균열은 알루미늄의 함량이 20wt%까지의 세라믹 splat에서 많이 관찰되고 있으나 알루미늄 함량이 30wt%이상의 경우에 균열은 감소하고 있음을 보였다. Fig. 7은 CH₃ 원료분말과 알루미늄 함량에 따른 용사층의 XRD 분석결과를 나타낸 그림이다. 원료분말과 비교하여 용사층의 peak의 강도세기는 전체적으로 감소하였으며 또한 비정질 상이 형성되었음을 보인다. 이러한 현상은 용사과정 중에 분말이 용융 되었다가 급속냉각 되면서 결정이 충분히 성장하지 못하고 그대로 응고되었기 때문이며, 비정질상의 생성은 원료 분말중의 SiO₂의 quartz상이 모두 소멸되는 것으로 보아 SiO₂에 의한 것으로 생각된다. 용사층의 상 분석에서 현저한 특징은 Fe₂O₃ hematite상이 FeO wüstite 상으로 상 변화된 것이다. 이러한 hematite상에서 wüstite상으로 상변화는 15000 K¹⁰⁾의 높은 플라즈마 화염의 온도에 의해 화염 내부의 낮은 산소 분압과 또한 플라즈마 gas의 수소에 의한 환원반응에 기인한 것으로 생각된

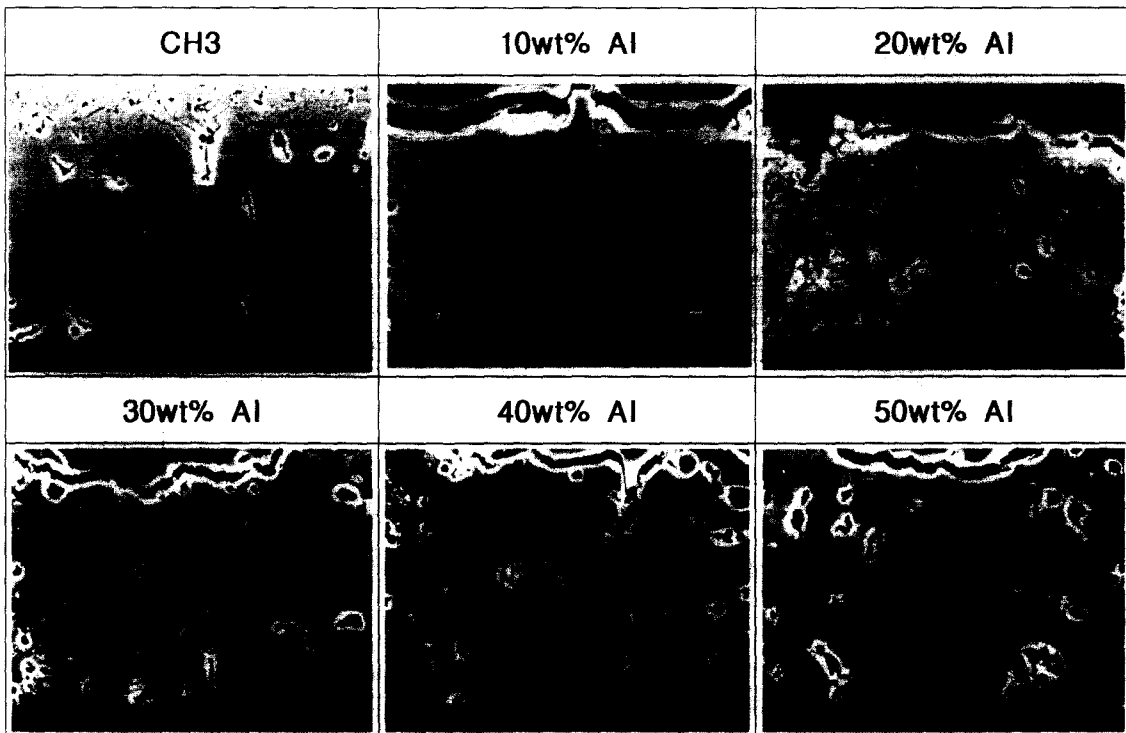


Fig. 6. SEM crosssectional microstructure of the coatings depending on aluminum content.

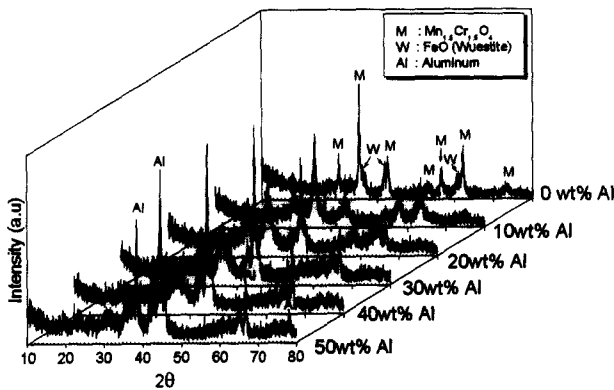


Fig. 7. XRD patterns of the coatings depending on aluminum content.

다.¹¹⁾ Fig. 8은 용사층의 열 충격 저항성을 알아보기 위해 $\Delta T=500^{\circ}\text{C}$ 에서 100회 반복 열 충격 시험 도중 최초 균열이 관찰된 회수를 나타낸 그림이다. 20wt% Al 경우는 가장 낮은 회수에서 균열이 관찰되었지만 심각한 용사층의 박리는 일어나지 않았으며 대체적으로 모든 조성의 용사층의 열 충격 저항성은 양호하였다. 그러나 30° 굽힘시험 후, Table 4에 보인 것처럼 0wt% Al 용사층의 경우에는 모재와 용사층사이에서 박리가 일어났으나 30% 이상의 알루미늄 분말을 혼합한 경우에는 우수한 접합특성을 나타내었다. Fig. 9는 CH_3/Al 복합분말의 원적외선 방사 특성을 알아보기 위해 분산형 분광기를 이용하여 복사법에 의해 3~14 μm 파장범위에서의 방사특성이다. 원료분말 (CH_3)과 용사층의 원적외선 방사특성을 비교해 보면 용사 후, 원료분말

Table 4. Results of 30° bending test of the coatings.

	Surface cracking	adhesive condition
0 wt% Al	severely cracking	bad
10wt% Al	severely cracking	bad
20wt% Al	microcracking	not bad
30wt% Al	no cracking	good
40wt% Al	no cracking	very good
50wt% Al	no cracking	very good

Table 5. Emissivity change of the coatings.

	Emissivity range	Total emissivity
CH_3 powder	0.494~0.957	0.79404
0 wt% Al	0.881~0.928	0.89539
10wt% Al	0.852~0.923	0.89343
20wt% Al	0.840~0.930	0.89330
30wt% Al	0.818~0.917	0.86813
40wt% Al	0.791~0.888	0.84461
50wt% Al	0.764~0.827	0.80139

(CH_3)의 원적외선 분광 복사율에 비해 3~8 μm 파장 범위에서 현저하게 높아졌음을 알 수 있으며 또한 Al 함량에 따른 용사층의 방사특성의 경우 전 파장 영역(3~14 μm)에서 흑체에 비슷한 높은 방사특성을 보였다. 그러나 CH_3/Al 의 알루미늄 양이 증가할수록 원적외선 방사특성은 감소하였다. Table 5는 CH_3 와 Al 양에 따라 변화하는 복사율을 산술적으로 계산하여 전복사율(total emissivity)과 복사율 범위를 나타낸 도표이다. 원료분말 (CH_3)의 전복사율은 0.7940이나 용사층은 Al의 함량이 0~50wt%로 증가함에 따라 0.8954~0.8031를 보였다. 원료분말 (CH_3)의 전복

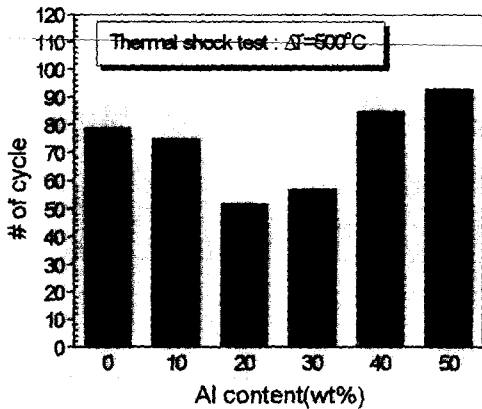


Fig. 8. Thermal shock test results of the coatings depending on aluminum content.

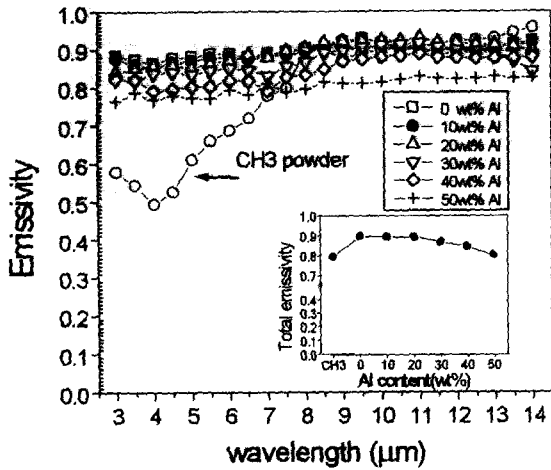


Fig. 9. Spectral emissivity of the coatings depending on aluminum content.

사율이 낮은 이유는 위에서 설명한 것처럼 원료분말(CH₃)의 복사율 범위가 0.494~0.957까지 넓은 특성을 갖는 분말이기 때문이다. 그리고 알루미늄의 함량이 0wt%Al, 10wt%Al, 20wt%Al, 30wt%Al, 40wt%Al, 그리고 50wt%로 증가함에 따라 용사층의 전 복사율은 각각 0.8954, 0.8934, 0.8933, 0.8681, 0.8446, 0.8014로 Al 양이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이와 같이 용사 전후의 방사율의 차이는 가공방법에 따라 원적외선 방사특성의 변화하기 때문이며¹³⁾ 또한 용사에 의해 결정상이 변하면서 분자진동이 달라지기 때문으로 생각된다.¹⁴⁾

4. 결 론

분무건조법으로 원적외선 세라믹분말과 알루미늄 금속분말을 혼합비에 따라 복합분말을 제조한 후, 플라즈마 용사된 용사층의 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 분무건조법으로 원적외선 세라믹분말(CH₃)과 알루미늄으로 이루어진 용사용 복합분말을 제조하기 위해서 slurry 제조는 매우 중요하였으며, 용사용 복합분말을 만들기 위한 최적의 분무조건은 50% solid content와 회전수 8000 r.p.m.이었다.
- 2) 제조된 용사용 복합분말의 최적의 특성을 보이는 플

라즈마 용사변수는 출력 40kW, 용사거리 80mm, 분말송급량 60g/sec 그리고 전 이송거리 100mm/sec 이었다.

3) 열충격시험결과 10~30wt%Al/CH₃ 용사층은 CH₃(0wt%Al) 용사층보다 더 적은 회수에서 미소 균열은 관찰되었으나 용사층의 심각한 파괴는 일어나지 않았다. 그리고 30° 굽힘시험후, CH₃(0wt%Al) 용사층의 경우에 모재와 용사층은 박리가 일어났으나 30% 이상의 알루미늄 분말을 혼합한 경우에는 우수한 접합특성을 나타내었다.

4) 원료분말의 복사율 범위는 0.494~0.957로 넓은 특성을 갖는 분말이었으며 전복사율은 0.7940이었다. 그리고 용사층의 전복사율은 Al의 함량이 0에서 50wt%로 증가함에 따라 감소하여 0wt%Al의 경우 0.8954, 30wt%Al의 경우 0.8681 그리고 50wt% Al 경우 0.8014를 보였다. 그러나 원적외선방사특성은 용사 후에 향상되는 경향을 보였다.

5) 이상의 결과로부터 용사법으로 원적외선 방사체를 제조하는데 있어서 원적외선 방사특성과 용사층의 내구성을 고려해볼 때, Al의 함량을 20~30wt% 첨가하여 복합분말을 제조하는 것이 가장 효율적이라고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 산학협동재단 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 大森豊明, "遠赤外線應用機術" 세라믹스, 23(4), 284 (1988).
2. 高鳥濱夫, 杉山豊彦, 세라믹스, 23(4), 263 (1988).
3. 高鳥濱夫, 杉山豊彦, "遠赤외線の基礎", 세라믹스, 23(4), 287 (1988).
4. 田中辛男, "遠赤外線加熱とそのセラミックスへの應用", 세라믹스, 8(2), 98 (1973).
5. 村石修一, 遠赤外線放射 세라믹스의 分光放射測定, 오프트 유니버스社, 遠赤外線放射 세라믹스의 수하여, 95 (1988).
6. 이준근, "원적외선 방사세라믹스", 월간 세라믹스, 1(6), 30 (1988).
7. L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, 158, JOHN WILEY & SONS, New York, (1995).
8. S. J. Lukasiewicz, "spray drying ceramic powders", J. Am. Ceram. Soc., 72(4), 617 (1989).
9. K. Masters, Spray Drying Handbook, 4th ed., George Godwin, London, 6, 1985.
10. M. Correa, Transitional plasma jet processing, 6th International Symposium on Plasma Chemistry, Montreal, Canada, paper A-3-1, (1983).
11. J. B. Wagner, Bull. Am. Cer. Soc., 53, 224 (1974).
13. 韓忠洙 譯, 遠赤外線加熱의 理論과 實際, 日本電熱協會 遠赤外線委員會 pp. 43-46, (1994).
14. 박완서 역, 遠赤外線, 韓國遠赤外線應用研究所, 375, (1990).