

저농도 HF 수용액을 이용한 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 표면처리

김도수[†] · 이철경 · 양동효
한국지질자원연구원 자원활용부
(2002년 2월 2일 접수; 2002년 3월 7일 승인)

Surface Treatment of $\text{Al}(\text{OH})_3$ using Dilute Hydrofluoric Acid Aqueous Solution

Do Su Kim[†], Churl Kyoung Lee and Dong Hyo Yang

Recycling Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Yusong, Daejeon 305-350, Korea
(Received February 2, 2002; Accepted March 7, 2002)

초 록

저농도로 희석된 HF 수용액(6 wt%)을 사용하여 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 표면을 F/Al의 몰비 0.15에서 처리하고, 처리 전후 표면특성을 관찰하였다. 반응계의 온도 및 pH 변화로부터 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에 대한 HF의 표면반응은 HF와 접촉한 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 표면부에서 metastable한 α 형의 불화알루미늄($\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)이 안정한 β 형의 불화알루미늄($\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)으로 전이되는 과정으로 진행되며, 다량의 발열을 수반하면서 반응계의 온도상승을 유발하였다. 이러한 $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 생성은 표면처리된 분말의 FT-IR 및 X-선 회절분석결과를 통해 확인되었다. $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 morphology와 분포상태를 SEM을 통해 관찰한 결과 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 표면에 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 미세분말 형태로 피복층을 형성하며 균일하게 분포된 것으로 확인되었다. HF로 처리된 시료의 표면 백색도는 미처리에 비해 약 6.6% 증가되었으며, 이는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 보다 높은 백색도를 지닌 $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 피복 효과 때문인 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Treatment effects of dilute hydrofluoric acid (6 wt% HF) on the surface properties of $\text{Al}(\text{OH})_3$ were investigated at the molar ratio of F/Al (fluoride/aluminum)=0.15. Temperature and pH variations in the reaction system were recorded to analyze reaction mechanism between $\text{Al}(\text{OH})_3$ and aqueous HF. The reaction of HF to the surface of $\text{Al}(\text{OH})_3$ accompanied with a quantity of heat evolution, resulting in increasing temperature of a reaction system. And also the reaction was proceeded as transitional state which metastable α -form $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was transferred to insoluble β -form. The resulting β -form $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ formed by a surface treatment was identified by FT-IR and X-ray diffractometry. The formation of β -form aluminum fluoride hydrates with diameter less than $1\ \mu\text{m}$ on the surface of $\text{Al}(\text{OH})_3$ could be visualized by SEM image, making up a coating layer as precipitate-like. The surface whiteness of $\text{Al}(\text{OH})_3$ treated with aqueous HF was furthermore increased approximately 6.6% due to the formation of surface hydrates.

Key words : Surface treatment, Aluminum hydroxide, Hydrofluoric acid, $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

1. 서 론

수산화 알루미늄 [$\text{Al}(\text{OH})_3$]은 물리적·화학적 성질이 우수한 백색의 결정성 분말로서, 그 용도가 다양하여 공업적으로 매우 중요한 무기재료이다. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 은 종래 알루미늄 및 금속알루미늄 관련 제품의 제조 원료로서 주로 사용되어 왔고, 또한 고무, 플라스틱, 인조 대리석, 제지 등의 각종 충전재(filler) 및 보강재(reinforced material)로서 그 용도가 크게 확산되었다. 특히 충전재로 이용되는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 다양화, 고급화하려는 시장 및 수요자의 요구에 따라 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에 고유한 특성을 부여하기 위한 기술 개발이 전개되고 있다.¹⁾

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 충전재로, 불포화 폴리에스테르 수지(unsaturated polyester resin)를 모재(matrix)로 활용하여 제조된 유무기

복합체의 경우 성형 용이성, 경량성, 고강도 및 외관이 미려함 등과 같은 장점 때문에 현재 인조 대리석(marble), 욕조, 세면대 등의 소재로 널리 사용되고 있다. 이러한 물성의 확보를 위해 최근 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 표면 처리화를 시도하여 복합체의 제반 성상과 충전재의 표면 처리 및 기타 물성의 상관관계를 비교한 연구가 알려지고 있다.^{2,3)}

한편 HF, NH_4F 와 같은 불소화합물은 낮은 표면에너지 특성, 내열성, 안정성, 내약품성 등 다른 재료와는 독특한 물성을 갖기 때문에, 전기, 전자, 자동차, 기계, 화학 등 광범위한 산업 분야에서 제품의 고기능화, 고성능화 및 고무가가치화에 필요한 소재이다.⁴⁾

특히 이러한 불소화합물은 국내에서 불산(HF) 제조과정, 반도체 세정과정(etching), UF_6 에서 UO_2 를 회수하는 우라늄 제조과정 등에서 HF, H_2SiF_6 및 NH_4F 의 수용액 상태로 다량 발생되고 있다. 이러한 불소화합물은 순도가

[†]Corresponding author : succer77@empal.com

99% 이상으로 높고, 반응성이 우수하므로 알카리성의 탄산칼슘, 수산화알루미늄, 석회, 적고 등 무기분말의 표면 성능 개선을 위한 표면처리제로 최근 기대되고 있는 화합물이다.⁵⁻⁷⁾

이에 본 연구에서는 반도체 제조과정중에 발생하는 고농도(45%)의 HF를 표면처리제로 재이용하기 위한 일환으로 저농도(6 wt%)로 희석한 상태의 수용액으로 Al(OH)₃ 표면을 처리하고, 표면처리 전·후에 있어서의 특성 변화를 관찰함으로써 HF에 의한 Al(OH)₃의 표면처리 반응기구를 규명하고, 처리효과를 파악하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 출발물질의 특성

모재인 Al(OH)₃는 80 μm이하의 입도를 지닌 CP급 시약(Duksan Pure Chemicals Co., Ltd, Korea)을 사용하였으며, Al(OH)₃의 화학 조성 및 누적 입도분포는 Table 1과 Fig. 1에 각각 나타내었다. 실험에 사용한 Al(OH)₃의 입도 분포는 약 0.5~80 μm에 걸쳐 다양하게 분포됨을 알 수 있었다. 한편 Al(OH)₃의 표면처리원으로는 국내 F사에서 반도체 제조과정중 공정부산물로 발생되는 HF의 함량(순도, 99.8%)이 45 wt%인 수용액을 선택하였다. 이때 Al(OH)₃의 표면처리를 위해 사용된 HF 수용액의 농도는 6 wt%로 희석하여 사용하였다. 이는 HF 투입에 따른 급격한 반응계의 pH 저하를 방지하여 acidity의 상승에 따른 Al(OH)₃의 표면부괴를 억제하고, 또한 Al(OH)₃의 균일한 표면반응만을 유도하기 위해서는 Al(OH)₃ slurry 상태에서 연속적인 혼합이 필요하기 때문이다. 이와 같은 HF 수용액의 적절

Table 1. Chemical Composition of Al(OH)₃

Component	Residue at 1100°C	Na	SO ₄	Cl	Fe
Composition (%)	62~67	0.3	0.05	0.01	0.01

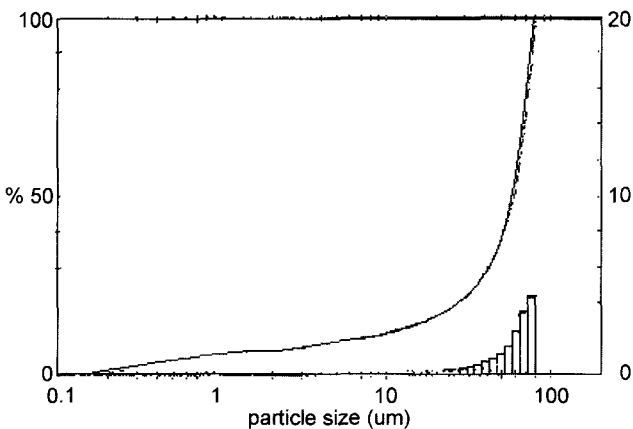


Fig. 1. Particle size distribution of Al(OH)₃ used as a matrix.

한 농도희석은 HF 처리에 의해 Al(OH)₃의 표면에 생성되는 표면생성물의 재용해를 방지하기 위해서도 반드시 필요하다.

2.2. Al(OH)₃의 표면처리

Al(OH)₃의 표면처리는 HF 수용액이 들어있는 1 L 용량의 둥근 플라스크 반응기에 Al(OH)₃를 서서히 첨가하여 진행하였으며, 표면처리 효과의 균일성을 위해 Al(OH)₃를 투입하면서 200 rpm으로 30분간 연속적으로 혼합하면서 표면처리를 진행하였다. 이때 HF 수용액과 Al(OH)₃가 투입된 반응계의 pH 변화는 반응기의 온도를 20°C 항온으로 유지한 상태에서 10분 간격으로 측정하였다. 표면처리를 위한 HF의 농도는 Table 2와 같이 Al(OH)₃의 1 M에 대하여 0.15 M로 고정하였다. 반응이 완료된 후 slurry 상태의 분말은 105°C에서 24시간 동안 건조하여 표면특성 분석을 위한 시료로 사용하였다.

Fig. 2는 본 연구에서 HF 수용액을 사용하여 Al(OH)₃를 표면처리하는 전체공정의 개략도를 도시한 것이다. 반응식 (1)은 Al(OH)₃의 표면에서 HF와의 반응에 의해 생성될 수 있는 α 및 β형 불화알루미늄(AlF₃ · 3H₂O)의 생성형태⁸⁾를 온도영역에 따라 구분한 것이다.

Table 2. Mixing Ratio of F/Al for the Surface Treatment of Al(OH)₃

Starting Material Specimen	Al(OH) ₃ (s)	HF (aq.)*	F/Al (molar ratio)
Al(OH) ₃	1.0 M	-	-
AH**	1.0 M	0.15 M	0.15

*Adjusted concentration of HF solution : 6 wt%

**Specimen treated with 0.15 M HF per unit mole of Al(OH)₃

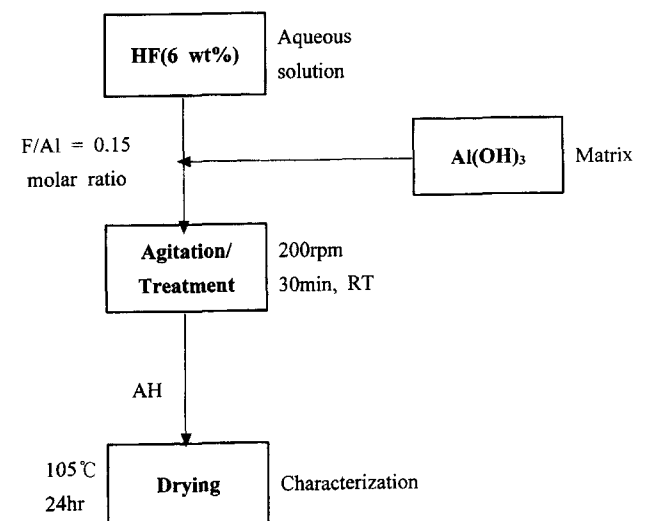
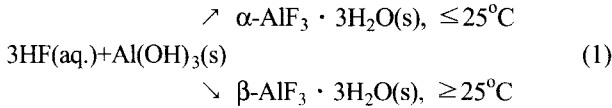


Fig. 2. Schematic diagram of Al(OH)₃ surface treatment using HF.



2.3. 반응계 및 표면특성 분석

HF와 Al(OH)₃ 표면반응계의 특성을 확인하기 위하여 실온에서 교반시간에 따른 반응계의 온도 및 pH 변화를 측정하여 반응상태를 확인하고자 하였다. 미처리 Al(OH)₃ 및 HF 수용액으로 표면처리된 시료의 화학구조 변화와 표면 생성물을 확인은 FT-IR 분광기(Model: Bio-Rad Digilade Division FTS165, USA)를 이용하여 측정하였다. 표면처리 시료 중 생성물의 결정상태는 X-선 회절분석기(Model: Rigaku D/Max-III B, RIGAKU Co. Ltd, Japan)를 이용하여 Cu K α , 1.5405Å의 X-ray원을 사용하여 30 KV, 30 mA 조건에서 측정하였다. 처리시료의 열적특성은 TGA(Model: TA-60WS Thermal Analyzer, SHIMADZU Co. Ltd, Japan)을 이용하여 air 분위기에서 승온속도 10°C/min로 고정하고 상온 ~1000°C까지 측정하였다. 한편 HF 수용액으로 표면처리된 Al(OH)₃의 표면생성물의 morphology와 분포상태는 SEM(Model: XL 30S FEG, PHILIPS Co. Ltd, Netherlands)에 의해 관찰하였다.

표면처리 후 Al(OH)₃의 표면 백색도(surface whiteness) 분말용 백색도 측정기(Model: C-100, KETT Co. Ltd, Korea)로 측정하였으며, 이를 미처리 시료와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응계의 온도 및 pH 변화

일반적으로 HF 수용액과 접촉된 Al(OH)₃의 반응부에서는 반응계의 온도가 25°C 이하일 경우 metastable한 수용성의 $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 가 생성되지만, 반응부의 온도가 상승하여 25°C 이상이 되면 stable한 $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 이 불용성의 침전물로 생성되는 비가역적인 반응이 진행된다.⁸⁾

본 연구에서는 F/Al의 몰비가 0.15인 상태로 HF 수용액에 Al(OH)₃를 투입하면 격렬한 발열(ΔH_f^0 : -1489 kJ/mol)을 수반하면서 반응계의 온도가 상승되는 현상을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상을 확인하기 위해 표면처리 반응중에 교반시간에 따른 반응계의 온도 및 pH 변화를 10분 간격으로 측정하였으며, 이를 Fig. 3에 나타내었다. HF 수용액에 Al(OH)₃를 투입하면 초기에는 반응계의 온도가 24.2°C에서 38.6°C까지 급격히 상승하다가 반응시간이 경과되면 36.1°C → 31.6°C → 29.8°C로 서서히 감소하는 현상이 관찰되었다. 이와 같은 반응계의 급격한 온도상승으로부터 HF와 Al(OH)₃의 반응이 수분이내에 신속하게 진행되며, Al(OH)₃ 표면에서부터 표준생성열(ΔH_f^0)에 해당되는 약 -1489 kJ/mol의 발열량을 수반⁸⁾하면서, 난용성의 $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 가 생성되는 것으로 판단된다. 이처럼 반응계의 온도가 25°C 이상에서

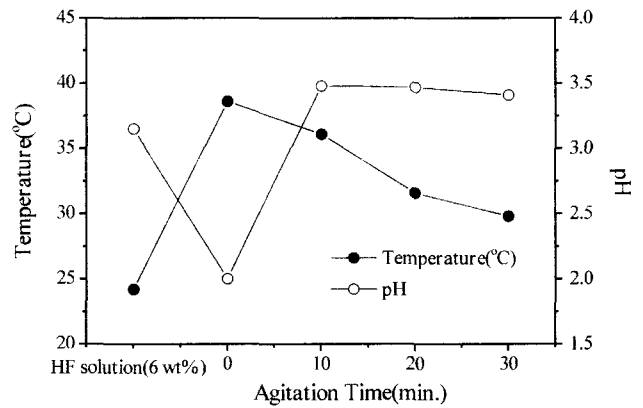
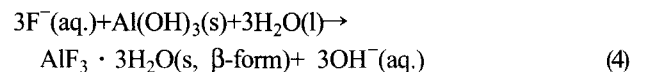
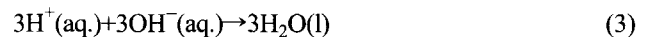
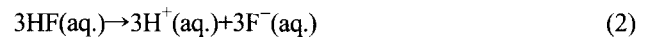


Fig. 3. pH and temperature changes during surface treatment of Al(OH)₃ at room temperature.

진행되므로 반응식(1)과 같이 반응초기에는 metastable한 α 형의 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 가 soluble intermediate 상태로 존재하다가 반응시간이 경과되면서 stable한 β 형 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 로 서서히 전이되고, 종국에는 insoluble precipitate로 Al(OH)₃ 표면에 생성되는 것^{8,9)}으로 판단된다.

한편 반응계의 pH는 반응초기에 2.0 까지 저하하다가 반응시간의 경과와 함께 pH가 3.48 까지 상승한 후 3.4~3.5 범위로 거의 안정화되는 경향을 보였다. 반응초기에는 HF에서 수소이온(H⁺)이 해리된 결과 pH가 감소하다가 불소이온(F⁻)과 접촉된 Al(OH)₃ 표면부에서 해리된 OH⁻와 결합하여 H₂O로 전이되면서 반응계의 pH가 안정화되고, 이런 상태에서 α 형 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 생성 및 β 형으로의 전이반응이 진행되는 것으로 판단된다.

이와 같이 반응계의 pH 변화로부터 예상되는 HF와 Al(OH)₃간의 반응에 의해 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 가 생성되는 반응을 요약하면 다음과 같다.



상기 반응식중 (2)에서 수중에서 HF의 용해열(heat of fusion, ΔH_f)은 약 3.93 kJ/mol이며, HF에서 해리된 불소이온과 Al(OH)₃의 반응에 의해 생성되는 $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 생성열(ΔH_f^0)은 -1488.9 kJ/mol인 것으로 알려지고 있다.⁹⁾

3.2. 표면 생성물의 확인

HF의 표면처리 반응에 의해 Al(OH)₃ 표면에 생성이 예상되는 $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 확인하기 위하여 표면처리 후 건조 시료를 대상으로 FT-IR과 X-선 회절분석을 실시하였으며,

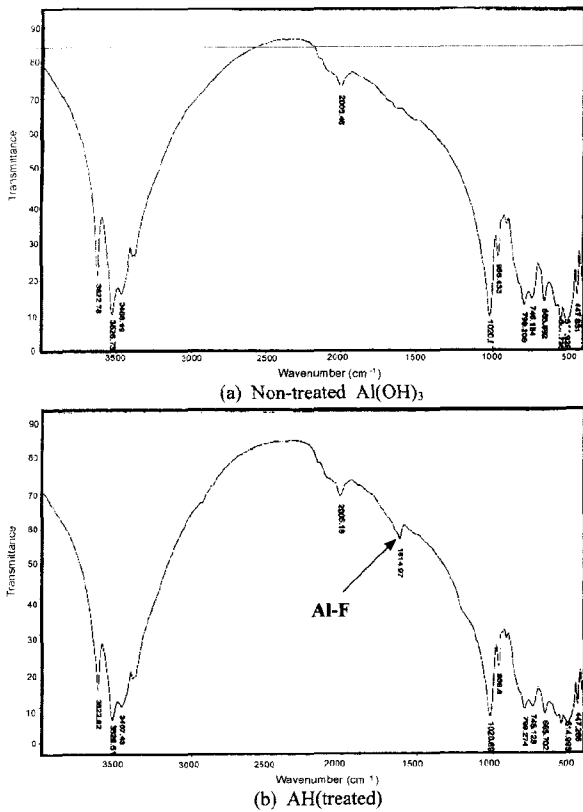


Fig. 4. FT-IR spectra of non-treated Al(OH)₃ and AH.

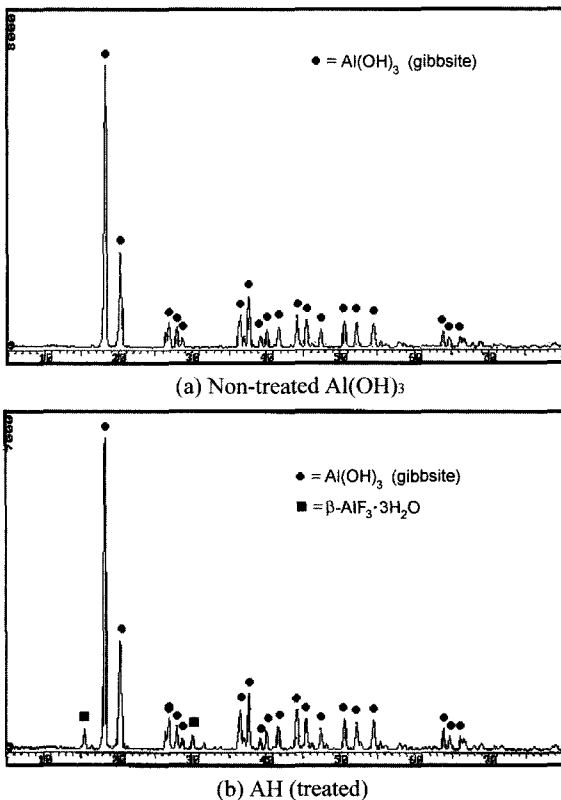


Fig. 5. X-ray powder patterns of non-treated Al(OH)₃ and AH.

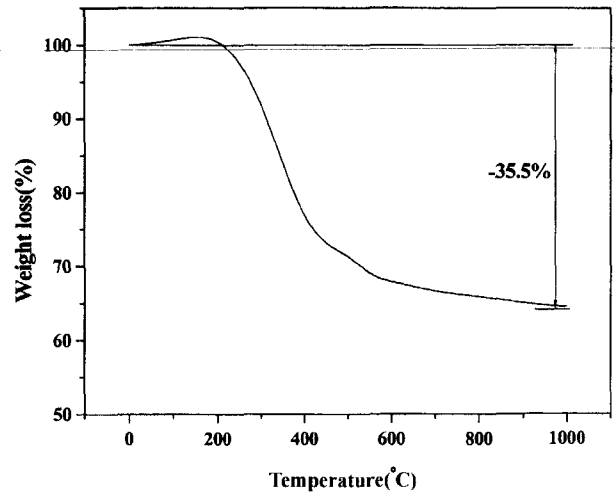


Fig. 6. Weight loss change of Al(OH)₃ treated with HF solution.

측정결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. FT-IR 측정결과 미처리 Al(OH)₃ [Fig. 4(a)]와 달리 처리된 시료 [Fig. 4(b)]에서는 1615 cm⁻¹에서 AlF₃·3H₂O의 vibrational mode에 의한 흡수 피크가 관찰되었다.¹⁰⁾ X-선 회절분석 결과, 2θ 15.56° 30.14°에서 trigonal형의 결정계의 β-AlF₃·3H₂O의 결정3피크를 확인할 수 있었다. 따라서 Al(OH)₃를 실온에서 HF으로 처리하고, 건조시키면 HF와의 접촉표면에서 안정한 β형의 AlF₃·3H₂O이 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같이 HF의 표면처리에 의해 생성된 AlF₃·3H₂O는 rhombohedral 결정구조를 지니며, 각각의 Al이 6개의 F와 배위결합을 형성하는 화합물이며, Al-F는 0.170~0.189 nm, F-F는 0.253 nm의 원자간 거리를 유지하고 있다.⁹⁾

3.3. 열중량 분석

F/Al 몰비 0.15로 표면처리된 시료를 대상으로 열중량 (TGA) 분석결과를 미처리 시료와 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 Al(OH)₃가 열분해되면 중량감소율이 34.6 wt%[반응식(5) 참조]이며, AlF₃·3H₂O의 중량감소율이 39.1 wt%[반응식(6) 참조]이 된다. 열중량 분석결과 HF로 처리된 Al(OH)₃는 약 35.5 wt%의 중량감소를 보였는데, 이는 F/Al의 몰비가 0.15인 조건에서 반응식(4)와 같이 F⁻ 이온과 Al(OH)₃가 반응하여 AlF₃·3H₂O의 생성량이 5 wt%라고 가정할 때의 중량감소율인 35.9 wt%에 거의 일치하는 값을 나타냈다. 따라서 열중량 분석결과로부터 F/Al 몰비 0.15에서 표면처리시 Al(OH)₃ 표면 혹은 일부 내부로 확산되어 생성되는 AlF₃·3H₂O의 생성율이 Al(OH)₃ 중량의 약 5.0% 전후일 것으로 추정되었다. 이때 AlF₃·3H₂O의 생성을 위해 소모된 Al(OH)₃의 반응농도는 약 0.03 M 일 것으로 추정되었다.

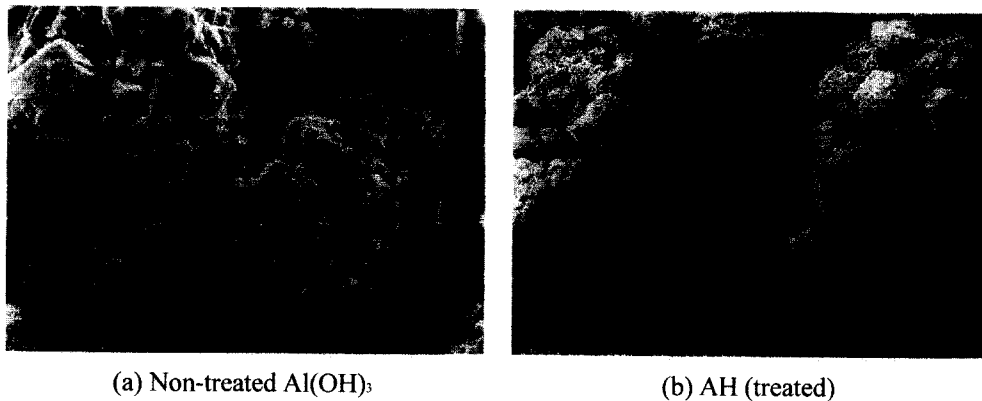
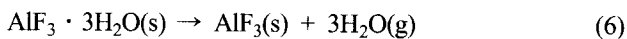
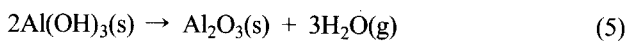


Fig. 7. SEM photographs of non-treated Al(OH)₃ and AH.



3.4. 표면 생성물의 관찰

Al(OH)₃는 HF의 표면처리 반응중에 가용성 성분이 용해되어 25°C 이하의 온도에서는 주로 α형의 AlF₃ · 3H₂O이 생성되지만 본 연구에서와 같이 29~38°C 온도범위에서 반응이 진행되는 경우 β형으로의 전이반응이 우세하게 진행되게 된다. 즉, 전이 개시온도인 25°C 이상에서 α형에서 β형으로의 전이반응이 비가역적으로 진행되며, 표면처리 후 건조과정에 의해 β형 수화물이 Al(OH)₃ 표면에 미세한 입자로 침적되어 분포^{10,11)}되는 것으로 예상된다.

이러한 현상을 확인하기 위해 HF로 처리한 Al(OH)₃의 morphology 및 표면생성물의 분포상태를 미처리 Al(OH)₃와 함께 SEM으로 관찰하였다. Fig. 7과 같이 미처리 Al(OH)₃는 표면상태가 매끄러우며, hexagonal형의 결정들이 구형으로 응집된 형태인 반면 HF로 처리된 Al(OH)₃의 경우 submicron 이하의 매우 미세한 AlF₃ · 3H₂O 입자가 Al(OH)₃ 표면에 균일하게 피복층을^{12,13)} 형성하며 다량 분포되어 있는 상태를 관찰할 수 있었다.

SEM 관찰결과를 통해 HF 수용액을 6 wt%로 희석한 상태에서 Al(OH)₃를 처리할 경우 AlF₃ · 3H₂O 미세입자의 생성반응이 Al(OH)₃의 전 표면에 걸쳐 균일하게 진행되며, 또한 이들 입자가 생성되거나 혹은 분포되는 위치를 표면부에 국한시켜 제어하는 한편 박막형의 피복상태로 생성시키는 것이 가능하였다.

3.5. 표면 백색도 변화

β-AlF₃ · 3H₂O의 생성유무에 따른 효과를 파악하기 위한 일환으로 미처리 시료와 비교하여 HF로 처리된 시료의 표면 백색도를 측정하였으며, 이를 Fig. 8에 나타내었다. HF 표면처리시 Al(OH)₃ 표면부에 생성되는 β-AlF₃ · 3H₂O의해 미처리 Al(OH)₃보다 백색도가 6.56% (87% → 92.7%) 증가

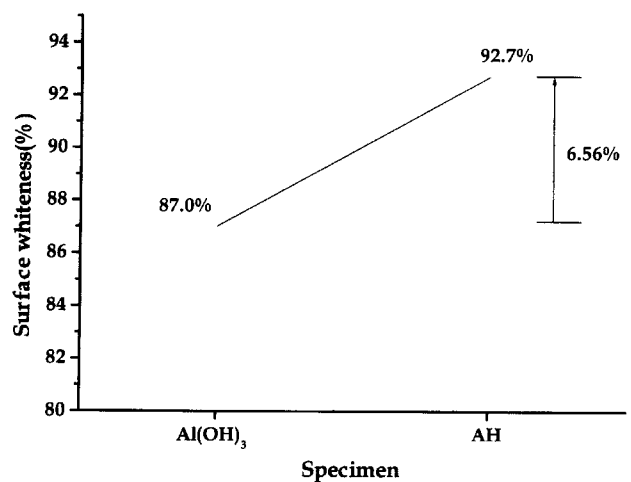


Fig. 8. Effect of HF treatment on the surface whiteness of Al(OH)₃, the surface whiteness of virgin and treated Al(OH)₃ were 85.0% and 92.7%, respectively.

되는 경향을 보였다. 이는 전술한 바와 같이 Al(OH)₃와 HF의 계면에서 β-AlF₃ · 3H₂O의 생성이 활발히 진행되고, 건조 후 이들이 미세한 입자로 Al(OH)₃ 표면에 피복됨으로써 표면 백색도가 증진된 효과임^{14,15)}을 알 수 있었다.

따라서 HF와의 표면처리 반응에 의해 Al(OH)₃ 표면에 새로이 생성된 β형의 AlF₃ · 3H₂O가 표면백색도를 상승시키는 주요한 원인물질임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

F/Al 몰비 0.15에서 저농도(6 wt%)의 HF 수용액으로 Al(OH)₃를 표면처리한 후 처리된 시료의 표면특성을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

반응계의 온도 및 pH 변화로부터 Al(OH)₃의 투입과 동시에 다량의 발열을 수반함으로써 반응계의 온도가 24.2°C에서 최고 38.6°C까지 상승되었다. 또한 표면처리 반응에 의해 metastable한 α형 AlF₃ · 3H₂O intermediate가 insoluble

한 β 형으로 전이되는 것을 알 수 있었으며, 이들 β 형 생성물은 표면처리가 완료된 후 건조시키는 중에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 표면에 침적된 상태로 존재하였다. FT-IR 및 XRD 분석결과를 통해 β 형 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 생성을 확인하였으며, SEM을 통해 이들 생성물이 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 표면부에 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 미세입자로 균일하게 피복된 형태로 분포되었음을 관찰할 수 있었다. 열중량 분석결과 HF의 표면처리에 의해 새로이 생성된 β - $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 함량이 약 5% 인 것으로 파악되었으며, 이들의 생성으로 표면처리된 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 표면백색도가 약 6.6% 향상되는 것으로 나타났다.

REFERENCES

1. J. M. Lee, H. J. Kim, S. T. Yu and T. S. Seo, "A Study on the Preparation of Aluminum Hydroxide for Filler(II)," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **1** [2] 899-902 (1995).
2. C. D. Dudgeon, Proceedings of the 34th International Sample Symposium, pp. 2333-45 (1989).
3. J. S. Jang, S. J. Kim and B. C. Kim, "Performance Improvement of Unsaturated Polyester/Alumina Composites for Organic Building Material," *Polymer(in Kor.)*, **17** [6] 93-102 (1994).
4. D. W. Kim and Y. H. Baik, "Effect of Precipitation Condition on the Particle Growth of Aluminium Trihydroxide (I)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [10] 987-93 (2000).
5. R. Lacmann, H. Dabrinhaus and A. Gutjahr, "Studies of the Growth and Dissolution Kinetics of the CaCO_3 Polymorphs Calcite and Aragonite," *J. Crystal Growth*, **158** [3] 296-309 (1996).
6. K. Mitsuishi, "Mechanical Properties of Polypropylene Filled with Calcium Carbonate of Various Shape," *Die Angewandte Macromolekulare Chemie.*, **248** 73-4 (1997).
7. T. G. Sabbides and P. G. Koutsoukos, "The Effect of Surface Treatment with Inorganic Ortho-phosphate on the Dissolution of Calcium Carbonate," *J. Crystal Growth*, **165** [3] 268-72 (1996).
8. M. Howe-Grant, Fluorine Chemistry-A Comprehensive Treatment-, pp. 33-47, A Wiley Interscience Publication, New York, 1994.
9. W. Gerhartz, Fluorine Compound, Inorganic, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **A11** 320-23 (1997).
10. Y. H. Hong and Y. M. Hahm, "Surface Properties and Interfacial Potential Distribution of Surface Treated-alumina," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [7] 823-31 (1996).
11. R. A. Nyquist, C. L. Putzig and M. A. Leugers, Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compound and Organic Salts, Academic Press, 1997.
12. S. W. Choi and C. G. Lee, "Effect of Fluorides on Multilayerization of SiO_2 - Al_2O_3 System; Korean Kaolin," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **17** [2] 61-8 (1980).
13. I. J. Park, D. K. Kim and S. B. Lee, "Fluorinated Surface Treatment Agents," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **2** [2] 13-9 (1999).
14. L. L. Ferry, "Interfacial Chemistry of P-silicon Semiconductor Liquid Junctions," *Electrochimica Acta*, **35** [2] 413-17 (1990).
15. C. N. Cucuras, Proceedings of the 43th Annual Conference, Composite Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., 13-B (1988).