

새도우마스크 제조공정 중 발생하는 폐액으로부터 니켈 페라이트 나노 분말 제조

유재근 · 서상기
호서대학교 신소재공학전공

Fabrication of Nano-Sized Ni-ferrite Powder from Waste Solution Produced by Shadow Mask Processing

Jae-Keun Yu and Sang-Kee Suh

Department of Advanced Materials Engineering, Hoseo University,
San 29-1, Sechul-Ri, Baebang-Myun, Asan-Si, ChungNam 336-795, Korea

(Received 11 June 2003 ; Accepted form 8 August 2003)

Abstract Nano-sized Ni-ferrite powder was fabricated by spray pyrolysis process using the waste solution resulting from shadow mask processing. The average particle size of the powder was below 100 nm. The effects of the concentration of raw material solution, the nozzle tip size and air pressure on the properties of powder were studied. As the concentration increased, the average particle size of the powder gradually increased and its specific surface area decreased, but size distribution was much wider and the fraction of the Ni-ferrite phase greatly increased as the concentration increasing. As the nozzle tip size increased from 1 mm to 2 mm, the average particle size of the powder decreased. In case of 3 mm nozzle tip size, the average particle size of the powder increased slightly. On the other hand, in case of 5 mm nozzle tip size, average particle size of the powder decreased. Size distribution of the powder was unhomogeneous, and the fraction of the Ni-ferrite phase decreased as the nozzle tip size increasing. As air pressure increased up to 1 kg/cm², the average particle size of the powder decreased slightly, on the other hand, the fraction of the Ni-ferrite phase was almost constant. In case of 3 kg/cm² air pressure, average particle size of the powder and the fraction of the Ni-ferrite phase remarkably decreased, but size distribution was narrow.

Keywords : Nano-sized Ni-ferrite powder, Spray pyrolysis, Waste solution, Shadow mask processing, Specific surface area

1. 서 론

일반적으로 초미립의 복합 금속산화물 분말을 제조하기 위해서는 구성 성분들을 용액 상태에서 균일하게 혼합하여 복합 산용액을 제조한 다음 고온의 반응로에서 고상화시키는 분무열분해법¹⁻⁵⁾이 효과가 큰 것으로 알려져 있다. 이 방법은 금속염화물 용액을 특수 노즐을 이용하여 반응로 내부로 미립화된 상태로 분무시킴으로써 고온에서 순간적으로 반응이 완료되는 현상을 이용하여 직접적으로 금속 산화물을

제조하는 방법이다. 이 방법은 고상 반응법⁶⁾에서는 필수적인 과정들인 고상 분말들의 혼합과 하소에 의한 반응 및 이의 분쇄를 통한 분말 제조의 과정들을 생략시킬 수 있을 뿐 아니라 열분해 조건에 의해 입자 특성의 제어가 가능하고 불순물 혼입의 가능성이 적다는 공정상의 장점을 가지고 있다. 또한 고상상태보다는 용액상태에서의 불순물 제거가 훨씬 용이하므로 고순도의 원료분말을 제조하는데 적합한 공정 방법이다. 이에 따라 최근에는 분무열분해법에 의한 초미립의 금속산화물 분말 제조에 관한 연구가 더욱

활발하게 이루어지고 있으며 응용 범위도 급속하게 확대되고 있는 상황이다. 반면 이 방법은 다른 방법들에 비해 원료용액의 제조비용이 고가인 단점이 있다고 알려져 있다. 그러나 이러한 단점은 산업현장에서 발생하는 유가금속을 함유한 폐액을 원료용액으로 사용하는 경우에는 전혀 문제가 되지 않으며 오히려 고기능성의 금속산화물 분말의 제조 뿐 아니라 폐액의 효율적 재활용 측면에서도 매우 바람직한 공정으로 평가되고 있다.

국내의 산업현장에서는 새도우마스크 제조공정, 열연강판의 산세공정, 도금공정 및 염색공정 등에서 많은 유가금속을 함유한 폐액이 다량으로 배출되고 있는 실정이다. 국내의 경우 폐액을 이용한 분무열분해법은 포항제철 및 동부제강 등에서 열연강판의 산세시 발생하는 폐산으로부터 미립의 산화철 분말을 제조하는데 적용되고 있는 정도이며, PCB 제조공정에서 생성되는 폐동액을 원료로 사용하여 미립의 CuO 분말을 제조하는 연구^{7,8)}가 일부 이루어지고 있는 상황이다. 이들 분야를 제외하고는 폐액으로부터 금속산화물 분말의 제조에 대한 연구가 거의 이루어지지 못하였으며 특히 이들 폐산에 다른 성분들을 용해시킨 복합폐산을 원료용액으로 사용하여 고기능성의 복합산화물 분말을 제조하는 공정은 전혀 이루어지지 못하고 있으며 이에 대한 기반 기술도 매우 미약한 실정이다. 또한 포항제철 등에서 적용하고 있는 폐산의 분무열분해를 위한 반응로 system 제작도 전부 외국기술에 의해 이루어지고 있는 실정이다. 이에 따라 원료용액의 특성에 따른 다양한 산화물 분말의 제조가 거의 불가능한 실정이며 soft ferrite를 비롯한 대부분의 자성재료의 제조는 고상 반응법에 의해 이루어지는 실정이기 때문에 고기능성이 요구되는 경우의 품질이 우수한 원료분말은 대부분 수입에 의존하고 있는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 새도우마스크 제조공정에서 발생하는 Fe-Ni계 폐산 용액에 Ni 성분을 용해시킨 복합 산용액을 원료용액으로 사용하여 분무열분해법에 의해 입도분포 및 조성이 균일하며, 입자형태가 구상이면서 평균입도가 100 nm 이하인 Ni-ferrite 나노 분말을 제조하며 원료용액의 농도, nozzle의 tip 크기 및 공기압력 등의 반응조건 변화에 따른 생성분말의 특성변화를 파악하는데 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 새도우 마스크 제조 공정에서 발생하는 폐산을 2회 여과하여 분무 열분해를 위한 용액으로 사용하였다. 이 폐산 용액 내의 Fe 및 Ni 성분의 농도는 각각 200 g/l 및 1.1 g/l이었으며, Mn 성분은 약 300 ppm, SiO₂, P, Ca 및 Cu 성분들이 100 ppm 이하로 존재하고 있었고 원료용액의 비중은 약 1.5를 나타내었다. 이 용액 내에 99% 순도의 NiCl₂·6H₂O를 첨가하여 분무열분해 후의 분말의 조성이 NiFe₂O₄에 해당되도록 원료용액을 제조하였다. 제조된 용액은 증류수로 희석시킴에 의해 최종 제조된 원료용액 내의 Fe 농도가 200, 100, 70 및 40 g/l가 되도록 다양하게 조절하였다. 본 연구에서는 분무열분해 공정에 의해 입자형상 및 입도분포 등의 특성이 균일한 초미립 분말을 제조하기 위하여 용액의 미립화 장치, 열분해 반응로, bag filter 등의 포집장치 및 유해 생성가스를 청정 시킬 수 있는 장치까지 포함하는 분무열분해 system을 제작하였으며 이를 그림 1에 나타내었다. 원료용액을 nozzle을 통하여 반응로 내부로 미립화된 액적형태로 분무시킴으로써 포집장치에서 입도가 100 nm 이하인 NiFe₂O₄ 분말 및 Fe₂O₃+NiO의 복합산화물 분말을 제조하였다. 원료용액을 정량화학 펌프를 통하여 nozzle의 한쪽 입구를 통하여 공급하고, air compressor로부터 압축된 공기를 nozzle의 다른 쪽 입구로 투입하여 용액을 미립화시킴으로써 원료용액의 농도, nozzle의 tip 크기 및 공기압력 등의 반응조건 변화에 따른 분말의 특성변화를 파악하였다. 반응인자들의 변화에 따른

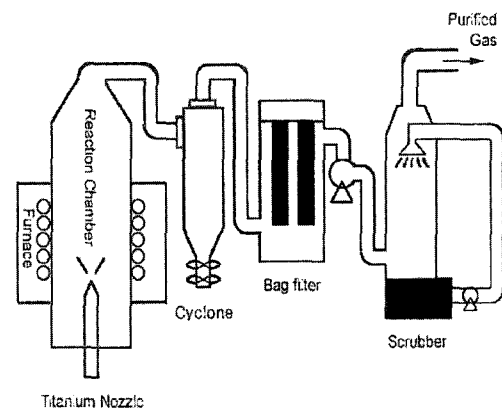


Fig. 1. Schematic diagram of spray pyrolysis system.

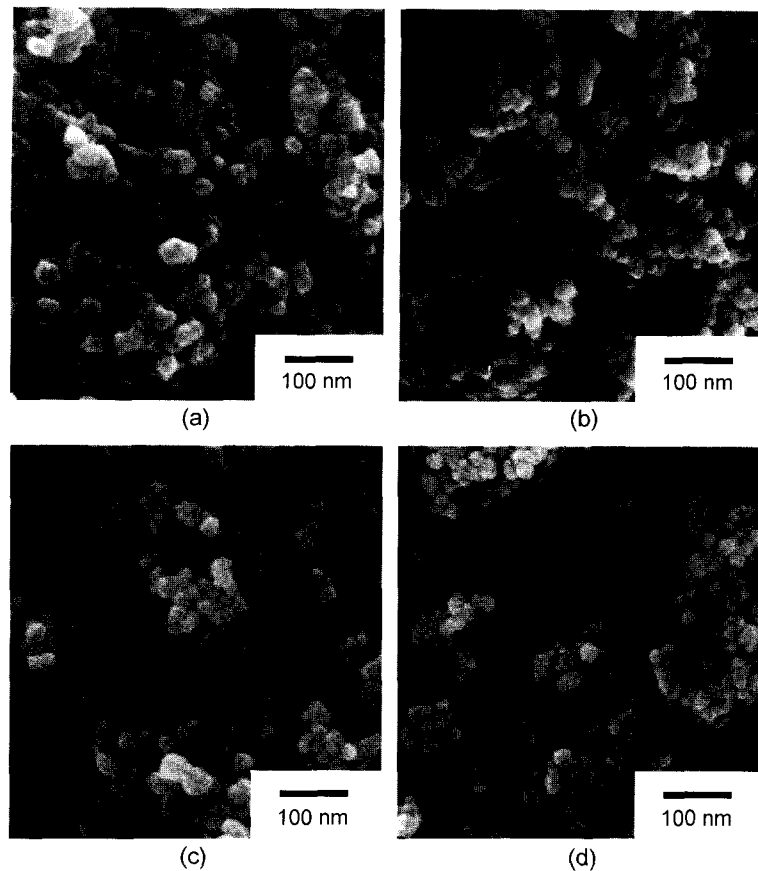


Fig. 2. SEM photographs of produced powder with iron concentration of raw material solution at reaction temperature of 1000°C, inlet speed of solution of 10 cc/min. and air pressure of 3 kg/cm².

분말들의 특성 변화는 SEM, XRD 분석 및 비표면적 측정을 통하여 파악하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 반응온도 1000°C, 용액의 유입속도 10 cc/min. 및 공기압력 3 kg/cm²의 조건에서 원료용액 내의 Fe 및 Ni 성분의 농도 변화에 따른 열분해반응에 의해 생성된 분말들의 특성변화를 SEM에 나타낸 결과이다. Fe 성분의 농도가 40 g/l로부터 200 g/l로 증가됨에 따라 생성된 분말의 입도는 점점 증가하는 반면 입도 분포는 현저히 불균일하게 나타남을 알 수 있었다. 농도가 40 g/l로 낮은 경우에는 용매가 증발된 후의 액적 크기가 매우 작게 될 뿐만 아니라 열분해 과정에서의 액적 분열현상도 현저히 감소하게 되므로 최종적으로 생성된 분말의 평균입도는 30

nm 정도로 매우 작게 나타나는 반면 입도분포는 상당히 균일하게 나타남을 알 수 있었다. 농도가 70 g/l 및 100 g/l로 증가되는 경우에는 40 g/l의 경우에 비해 용매 증발 후의 액적 크기가 현저히 감소되지 않기 때문에 생성된 분말의 입도는 증가하는 반면 열분해 과정에서 액적 분열현상이 심하게 되기 때문에 입도분포는 40 g/l의 경우에서 보다 불균일하게 나타나고 있었다. 또한 농도가 포화 농도에 가까운 200 g/l로 증가되는 경우에는 열분해 반응의 초기단계에서부터 액적 표면에서의 용질의 과포화 현상이 일어나기 때문에 용매의 증발에 따른 액적 크기의 감소는 거의 나타나지 않게 되어 최종 생성된 분말의 입도는 50 nm 정도로 증가하는 반면 열분해 과정에서의 액적분열은 매우 심하게 일어나기 때문에 입도분포는 더욱 불균일하게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 그림 3은 XRD 분석에 의해 용액 농도 변화에

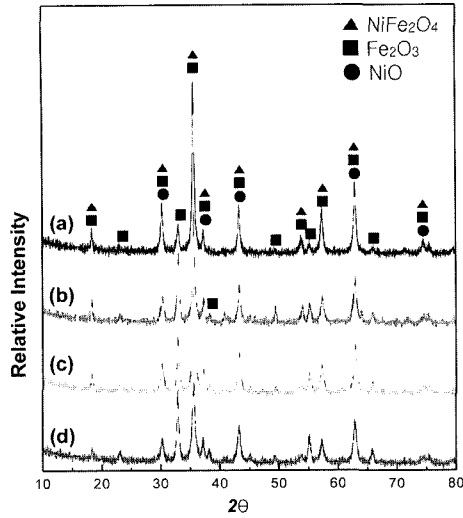


Fig. 3. XRD patterns of produced powder with iron concentration of raw material solution at reaction temperature of 1000°C, inlet speed of solution of 10 cc/min. and air pressure of 3 kg/cm².

다른 생성된 분말의 상의 변화를 나타낸 결과이다. 용액의 농도에 관계없이 NiFe₂O₄, Fe₂O₃ 및 NiO 상이 공존하고 있음을 알 수 있었다. 반면 농도 증가에 따라 Fe₂O₃상의 비율은 점점 감소하고 있으며 NiFe₂O₄상의 생성 비율이 현저히 증가하고 있었다. 이 현상은 용액의 농도가 낮은 경우에는 반응로 내에서 액적 내의 용매의 증발에 상당한 시간이 필요할 뿐만 아니라 증발열이 증가되기 때문에 Fe₂O₃ 및 NiO상이 생성된 후에 나타나는 ferrite화 반응이 감소되어 NiFe₂O₄상의 생성비율이 작게 나타나는 반면, 용액의 농도가 높은 경우에는 액적 내에서 용매의 증발이 빠르게 완료되기 때문에 Fe₂O₃ 및 NiO상이 생성된 후 ferrite화 반응이 더욱 현저히 진행되어 Fe₂O₃상의 비율은 감소하고 NiFe₂O₄상의 생성 비율이 크게 증가되는 사실에 기인하는 것으로 판단된다. 그림 4에서는 용액의 농도 변화에 따른 생성된 분말의 비표면적의 변화를 나타내었다. 용액의 농도 증가에 따라 비표면적은 점점 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이 결과는 그림 2에서 나타낸 바와 같이 용액의 농도 증가에 따라 분말의 평균입도가 증가됨에 기인하고 있다. 용액의 농도 증가에 비하여 비표면적의 변화가 현저하게 나타나지 않은 이유는 위에서 언급한 바와 같이 농도 증가에 따라 열분해 과정에서 액적의 분열이 더욱 심하게 일어남에 기인하고 있다.

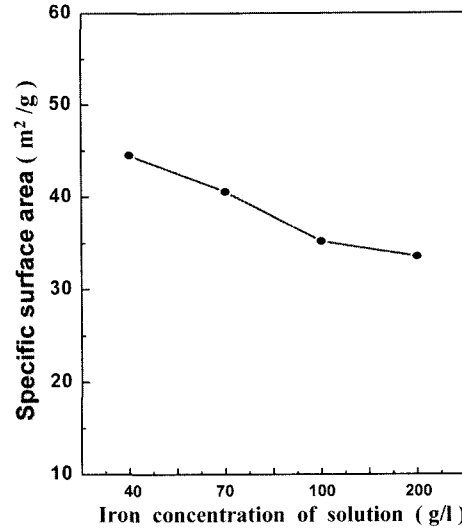


Fig. 4. Specific surface areas of produced powder with iron concentration of raw material solution at reaction temperature of 1000°C, inlet speed of solution of 10 cc/min. and air pressure of 3 kg/cm².

그림 5는 용액 내의 Fe 농도가 200 g/l, 반응온도 1000°C 및 공기압력 3 kg/cm²의 조건에서 nozzle tip의 크기 변화에 따른 열분해에 의해 생성된 분말의 특성변화를 SEM에 의해 나타낸 결과이다. Nozzle의 tip 크기 증가에 따라 분말들의 평균입도가 약간 변화하는 경향은 나타나지만 그 효과는 다른 반응인자들에 비해 작게 나타나고 있었다. Tip 크기가 1 mm에서 2 mm로 증가함에 따라 분말들의 입도가 약간 감소하였으며 입도분포도 불균일해짐을 알 수 있었다. 이론적으로는 nozzle tip의 크기 증가에 따라 미립화되는 액적의 크기가 증가하게 되므로 열분해 과정에서 액적의 분열이 현저하게 나타나지 않는 반응조건의 경우에는 최종 생성되는 분말의 입도도 증가하게 될 것이다. 그러나 본 반응조건은 원료용액의 농도가 매우 높기 때문에 tip 크기가 1 mm에서 2 mm로 증가함에 따라 액적분열이 더욱 심하게 일어나게 되어 분말의 평균입도가 오히려 약간 감소하고 입도분포도 불균일하게 나타나게 되었다. 반면 tip 크기가 3 mm로 증가된 경우에는 분말들의 평균입도가 약간 증가하여 tip 크기 1 mm의 경우와 비슷하게 나타났으며 입도분포의 균일성은 현저히 감소하였음을 알 수 있었다. 이 결과는 tip 크기의 증가에 따른 액적 크기의 증가 효과가 액적 분열 현상의 증가 효과 보다 크게 작용하여 나타나게 된 것으로 사료된다. 한편 tip 크

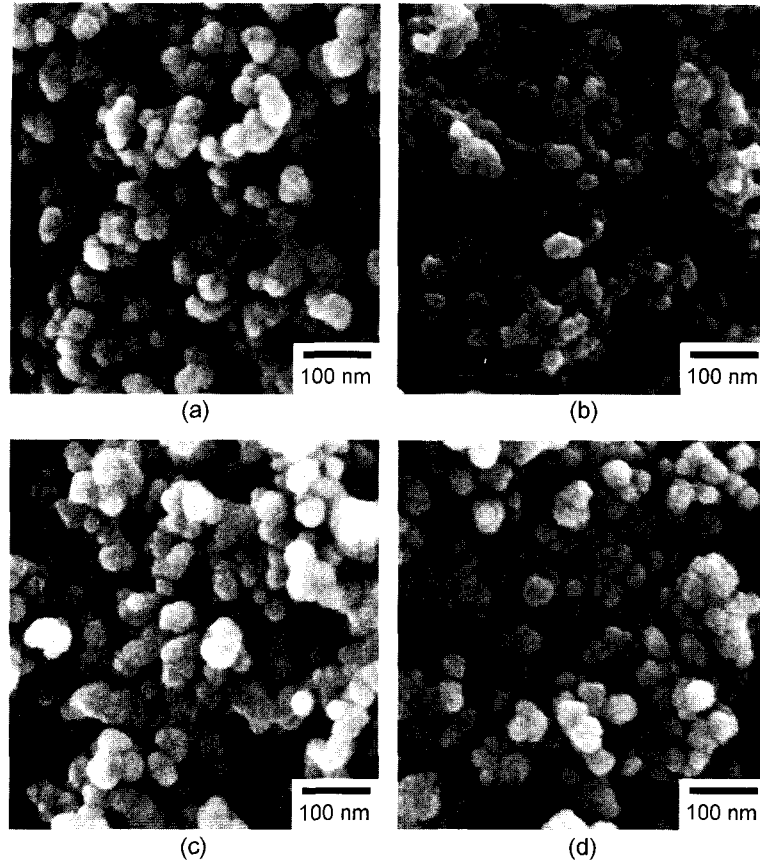


Fig. 5. SEM photographs of produced powder with nozzle tip size at raw material solution of 200 g/l Fe, reaction temperature of 1000°C and air pressure of 3 kg/cm².

기가 5 mm인 경우에는 미립화되는 액적 크기가 더욱 증가되지만 이에 비례하여 열분해 과정에서의 액적분열 현상이 더욱 심해지기 때문에 분말들의 평균 입도는 오히려 약간 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 입도분포는 매우 불균일하고 조직이 치밀화되지 못하며 심하게 분열된 형태를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그림 6은 XRD 분석에 의해 용액의 nozzle tip 크기의 변화에 따른 생성된 분말들의 상의 변화를 나타낸 결과이다. 본 반응조건인 경우에는 nozzle의 tip 크기에 관계없이 생성된 분말들은 모두 NiFe₂O₄, Fe₂O₃ 및 NiO상들이 공존하고 있음을 알 수 있었다. 또한 tip 크기의 증가에 따라 NiFe₂O₄의 생성비율이 감소함을 알 수 있었다. 이 결과는 tip 크기가 증가함에 따라 액적 크기도 증가되기 때문에 액적 내의 용매의 증발에 더 많은 시간이 소요되며 또한 증발열이 더욱 증가되므로 생성되는

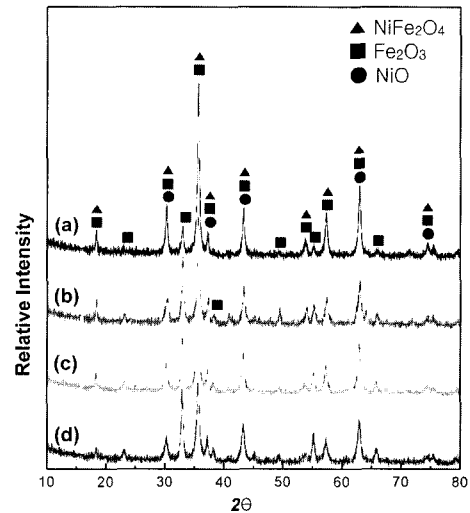


Fig. 6. XRD patterns of produced powder with nozzle tip size at raw material solution of 200 g/l Fe, reaction temperature of 1000°C and air pressure of 3 kg/cm².

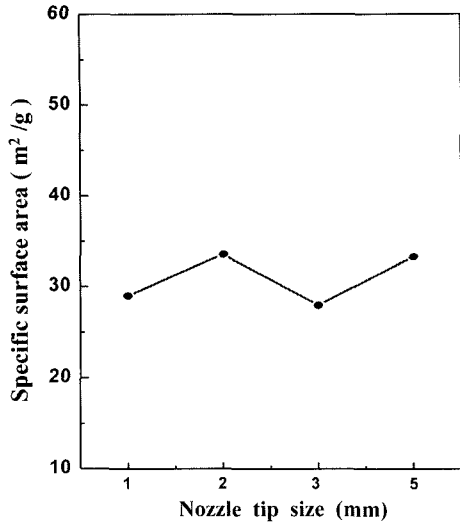


Fig. 7. Specific surface areas of produced powder with nozzle tip size at raw material solution of 200 g/l Fe, reaction temperature of 1000°C and air pressure of 3 kg/cm².

상들 사이의 ferrite화 반응이 감소되어 NiFe₂O₄의 생성비율이 감소됨에 기인하는 것으로 사료된다. 특히 tip 크기가 5 mm인 경우에는 열분해 과정에서의 과도한 증발열 및 액적 크기 증가에 따라 NiFe₂O₄의 생성비율이 현저히 감소함을 알 수 있었다. 그림 7에서는 nozzle tip 크기에 따른 생성된 분말들의 비표면적의 변화를 나타내었다. Tip 크기가 1 mm에서 2 mm로 증가하는 경우에는 비표면적이 약간 증가함을 알 수 있었다. 이 결과는 그림 5에서 나타낸 바와 같이 tip 크기가 1 mm에서 2 mm로 증가함에 따라 분말들의 평균입도가 약간 감소하는 사실에 기인하고 있다. Tip 크기가 3 mm로 증가되는 경우에는 생성된 분말들의 평균입도 증가에 따라 비표면적은 오히려 감소함을 알 수 있었다. Tip 크기가 5 mm인 경우에는 액적 크기의 현저한 증가에도 불구하고 액적 크기 증가에 따른 액적분열 현상의 증가에 따라

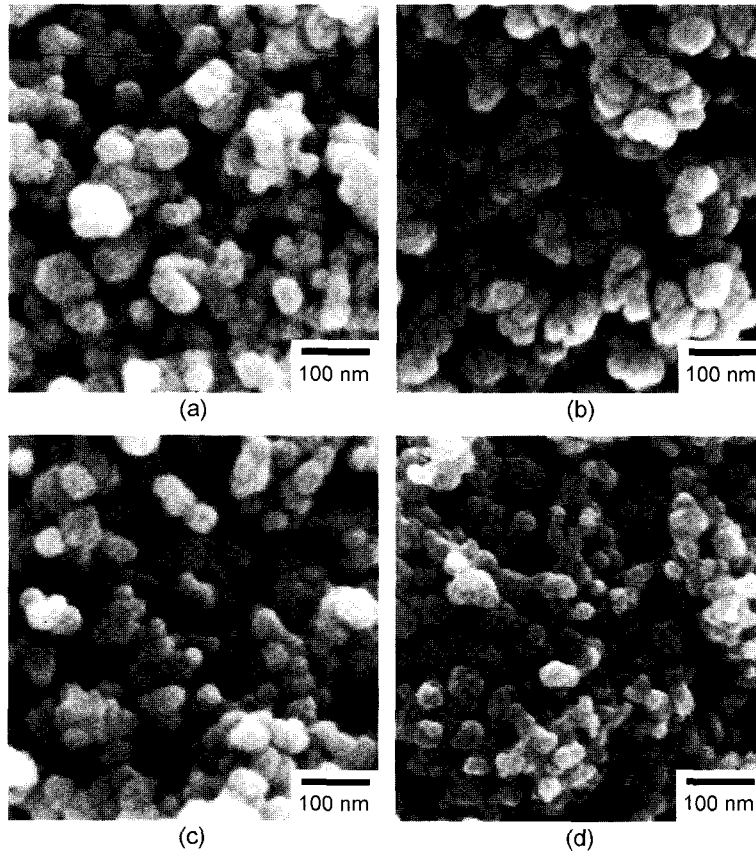


Fig. 8. SEM photographs of produced powder with air pressure at raw material solution of 200 g/l Fe, reaction temperature of 1000°C and nozzle tip size of 2 mm.

생성된 분말들의 입도가 오히려 약간 감소되고 이에 따라 비표면적도 약간 증가함을 알 수 있었다. 이 결과로부터 tip 크기 변화에 따른 비표면적 변화는 tip 크기 변화에 따른 분말들의 평균입도 변화의 결과와 그 경향이 거의 일치하고 있음을 알 수 있었다.

그림 8은 용액 내의 Fe 농도가 200 g/l, 반응온도 1000°C 및 nozzle tip 크기 2 mm의 조건에서 반응로 내로 유입되는 공기압력의 변화에 따른 열분해에 의해 생성되는 분말들의 특성변화를 SEM에 의해 나타낸 결과이다. 공기압력 1 kg/cm²까지는 공기압력의 증가에 따라 분말들의 입도는 약간 감소하는 반면 입도분포는 점점 균일하였으며 조직도 더욱 치밀해짐을 알 수 있었다. 한편 공기압력 3 kg/cm²에서는 분말들의 평균입도가 현저히 감소하였으며 입도분포도 훨씬 균일해지고 매우 치밀한 조직을 나타냄을 알 수 있었다. 이 결과들은 공기압력이 낮을수록 nozzle에 의해 미립화되는 액적의 크기가 매우 크게 되므로 원료용액의 농도가 매우 높은 본 반응조건에서는 열분해 과정에서 액적 내부의 압력증가로 인하여 심한 액적분열 현상이 나타나기 때문으로 사료된다. 실제로 공기압력이 0.1 kg/cm²로 낮은 경우에는 열분해 과정에서의 심한 액적분열로 인하여 입도분포는 매우 불균일하고 조직도 치밀하지 못하지만 nozzle에 의해 미립화되는 액적 크기가 매우 크기 때문에 평균입도는 약간 증가한 결과를 나타내고 있었다. 공기압력이 0.5 kg/cm² 및 1 kg/cm²로 증가되는 경우에는 열분해 과정에서의 액적 분열현상이 감소됨에 의해 조직은 점점 치밀해지며 입도분포도 더욱 균일해지는 반면 미립화되는 액적 크기의 감소로 인하여 평균입도는 약간 감소하는 경향을 나타내고 있었다. 공기압력이 3 kg/cm²로 감소하는 경우에는 액적크기가 현저히 감소할 뿐만 아니라 액적의 분열현상도 현저히 감소하기 때문에 생성된 분말들의 입도분포가 매우 균일하고 조직도 치밀한 초미립의 입자상태를 나타내고 있었다. 그림 9는 nozzle를 통한 반응로 내부로의 공기의 유입속도 변화에 따른 생성된 분말들의 상의 변화를 XRD 분석에 의해 나타낸 결과이다. 본 반응조건인 경우에는 공기의 유입속도에 관계없이 생성된 분말들은 모두 NiFe₂O₄, Fe₂O₃ 및 NiO상들이 공존하고 있음을 알 수 있었다. 공기압력이 1 kg/cm²까지는 공기압력의 변화에 따라 생성된 상들의 생성비율의 현저한 변화는 나타나지 않는 반면 공기압력

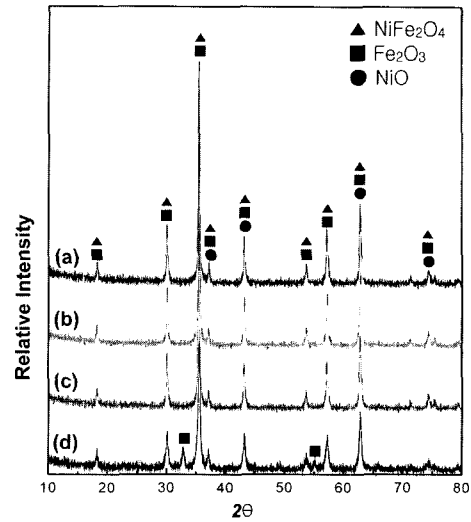


Fig. 9. XRD patterns of produced powder with air pressure at raw material solution of 200 g/l Fe, reaction temperature of 1000°C and nozzle tip size of 2 mm.

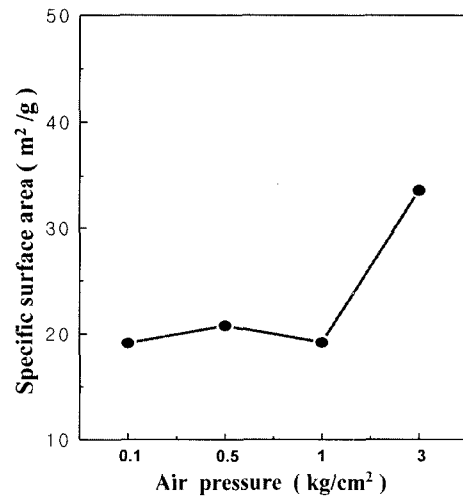


Fig. 10. Specific surface areas of produced powder with air pressure at raw material solution of 200 g/l Fe, reaction temperature of 1000°C and nozzle tip size of 2 mm.

3 kg/cm²에서는 NiFe₂O₄의 생성비율이 현저히 감소함을 알 수 있었다. 이 사실은 공기압력의 증가에 따라 액적 크기 및 액적 분열현상이 감소하여 액적 내부까지 열분해반응이 용이하게 진행되기 때문에 ferrite화 반응이 증가될 것으로 예상되지만 공기압력 증가에 따른 주위의 온도감소 효과가 더욱 현저하게 나타나게 되어 오히려 NiFe₂O₄상의 생성비율이 감소된 것으로 사료된다. 그림 10에서는 공기의 유입속도 변

화에 따른 생성된 분말들의 비표면적 변화를 나타내었다. 공기압력이 1 kg/cm²까지는 공기압력 변화에 따라 비표면적의 변화는 거의 나타나지 않았다. 이 결과는 공기압력 1 kg/cm²까지는 공기압력 증가에 따라 분말의 평균입도가 약간 감소하는 경향을 나타내지만 조직의 치밀성이 증가되어 비표면적은 거의 일정하게 나타난 것으로 사료된다. 반면 공기압력이 3 kg/cm²인 경우에는 조직의 치밀성은 증가되지만 평균입도의 현저한 감소로 인하여 비표면적이 크게 증가된 결과를 나타내었다.

4. 결 론

Fe-Ni계 복합 산용액의 분무열분해에 의해 Ni-ferrite 분말 및 Fe₂O₃+NiO의 복합산화물 분말을 제조하였으며 원료용액의 농도, nozzle tip 크기 및 공기의 유입속도 변화에 따른 생성된 분말의 특성변화를 파악하였다.

1) 원료용액의 농도가 증가됨에 따라 분말의 평균입도는 점점 증가하고 비표면적은 감소하는 반면 입도분포는 더욱 불균일하게 나타났다. 용액 내의 Fe 성분의 농도가 40 g/l로 낮은 경우에는 분말의 평균입도는 30 nm 정도로 작게 나타나는 반면 입도분포는 상당히 균일함을 알 수 있었다. 반면 Fe 농도가 70, 100 및 200 g/l로 증가되는 경우에는 평균입도는 50 nm 정도로 증가하는 반면 입도분포는 점점 불균일하게 되었다. 용액 농도에 관계없이 NiFe₂O₄, Fe₂O₃ 및 NiO상이 공존하고 있었으며, 농도 증가에 따라 NiFe₂O₄상의 생성비율이 현저히 증가하고 있었다.

2) Nozzle tip의 크기 증가에 따라 분말들의 평균입도가 약간 변화하는 경향은 나타나지만 그 효과는 다른 반응인자들에 비해 극히 작게 나타났다. Tip 크기가 1 mm에서 2 mm로 증가함에 따라 분말의 평균

입도는 약간 감소하고 비표면적은 증가하는 반면 3 mm로 증가된 경우에는 1 mm의 경우와 비슷하게 나타났다. 반면 tip 크기가 5 mm인 경우에는 심한 액적분열 현상으로 인하여 분말의 평균입도가 오히려 약간 감소되고 비표면적은 증가하였다. Tip 크기 증가에 따라 입도분포는 더욱 불균일 하였으며 조직도 치밀화되지 못한 상태를 나타내었다. Tip 크기의 증가에 따라 NiFe₂O₄의 생성비율이 감소하였다.

3) 공기압력 1 kg/cm²까지는 공기압력의 증가에 따라 분말들의 평균입도는 약간 감소하는 반면 비표면적은 거의 일정하게 나타났으며, 입도분포는 점점 균일하였고 더욱 치밀한 조직을 나타내었다. 또한 공기압력 변화에 따라 생성된 상들의 생성 비율의 현저한 변화는 나타나지 않았다. 공기압력 3 kg/cm²에서는 분말의 평균입도, NiFe₂O₄의 생성비율이 현저히 감소하는 반면 비표면적은 크게 증가하였으며 입도분포는 훨씬 균일하게 나타났다.

참고 문헌

1. G. L. Messing, S. H. Zhang and G. V. Jayanthi: J. Am. Ceram. Soc., **760** (1993) 2707.
2. A. R. Pebler: J. Mater. Res., **5** (1990) 680.
3. T. C. Pluym, S. W. Lyons, Q. H. Powell, A. S. Gurav and T. T. Kodas: Mat. Res. Bull., **28** (1993) 369.
4. D. Majumdar, T. A. Shefelbine and T. T. Kodas: J. Mater. Res., **11** (1996) 2861.
5. 徳永文博, 陶山容子, 加藤昭夫: 粉體および粉沫冶金, **24** (1977) 43.
6. O. Kobayashi, O. Yamada, K. Ito and M. Tomita: Proceeding of the ICF **8** (1996) 515.
7. J. K. Yu and H. B. Park: Korean Journal Materials Research, **12** (2002) 58.
8. J. K. Yu, S. K. Suh, J. H. Choi and J. G. Sohn: Geosystem Engineering, **5** (2002) 13.