

논문 17-8-14

등방성 Sr-페라이트 과립을 이용한 새로운 자성도자기 소지

New Magnetic Porcelain Materials using Isotropic Sr-ferrite Granules

조태식^{1,a}, 정지욱¹
(Tae-Sik Cho^{1,a} and Ji-Wook Jeong¹)

Abstract

The new magnetic porcelain materials have been studied by mixing magnetic Sr-ferrite powders with traditional porcelain materials before forming process. For the maintenance of magnetic characteristics after glaze firing process, the Sr-ferrite grains with the size of 1~2 μm were agglomerated as the isotropic granules with the size of 0.5~2 mm. The high characteristics of magnetic porcelain materials were achieved at the following conditions; isotropic Sr-ferrite granules of 30 wt%, granule size of 1.4~2 mm, and glaze firing temperature of 1250 °C in air. The magnetic porcelain materials indicated the high magnetic properties, such as the remanent flux density of 240 G, the intrinsic coercivity of 3910 Oe, and the surface flux density of 178 G. The extraction properties of the magnetic tea cups were high compared to that of the traditional tea cups.

Key Words : Porcelain materials, Isotropic Sr-ferrites, Agglomerated granules

1. 서 론

물은 생명의 근원이며, 인간을 포함한 모든 생명체는 물이 있어야 존재할 수 있다. 현대인들은 생활수준이 향상되면서 좋은 물이 건강에 필수요소라는 것을 인식하게 되었고, 공해문제가 심각해지면서 좋은 물의 중요성은 더욱 더 부각되고 있다[1]. 그러므로 현대인에게 있어서 21세기는 건강증진에 도움을 주는 물을 얻기 위한 “물과의 전쟁” 시대라고 말할 수 있다.

과학기술의 지속적인 발달에 따라 외부자기장에 의해 처리된 자화수 (magnetic water)는 처리되지 않은 일반 물과 비교하여 유익한 다음의 특징들을 갖는다고 알려져 있다[1,2]. 첫째, 자화수는 물분자가 치밀하고 균일한 육각수를 형성하는 것이 가능

하다. 둘째, 자화수는 용존산소가 풍부하다. 셋째, 자화수는 물속에 용해된 유익한 미네랄 이온들을 더욱 활성화시킬 수 있다. 넷째, 자화수는 인체에 유익한 알칼리성을 띠고 있다. 다섯째, 자화수는 중금속을 제거하고 세균을 멸균할 수 있다.

한편, 우리나라 전통 도자기 제조업체는 전통적인 제조기술을 전수받아 같은 재료와 기법에 의한 옛것의 재현을 오랫동안 반복하고 있어 원색에 가까운 기술수준을 보유하고 있다[3]. 그러나 새로운 기능성과 디자인에 의한 제품개발은 상대적으로 미흡한 설정이다.

이에 본 연구에서는 전통적인 도자기 제조기술과 자성재료와 관련한 신소재 제조기술을 결합하여, 자성을 나타내는 것이 가능한 새로운 개념의 기능성 자성도자기 소지를 개발하고자 하였다. 자성도자기는 고부가가치 산업인 우리나라 전통도자기의 우수성을 계승 발전시키면서, 생활도자기에 담겨져서 사용되는 물에 인체에 해가 없고 유익한 것으로만 알려진 정자기 (magnetostatic) 에너지를 방사하는 것이 가능하여 현대인의 건강증진에도 기여할 수 있다고 사료된다.

1. 국립상주대학교 신소재공학과

(경북 상주시 가장동 386)

a. Corresponding Author : tscho@sangju.ac.kr

접수일자 : 2003. 12. 16

1차 심사 : 2004. 4. 8

2차 심사 : 2004. 5. 29

심사완료 : 2004. 6. 12

본 논문에서는 등방성 Sr-페라이트 자성분말을 전통 도자기소지와 혼합하여, 전통 장작가마를 사용하여 공기중에서 1200 °C 이상의 고온으로 재벌구이 (glaze firing)한 후에도 자기특성의 발현이 가능한 도자기 소지를 연구하였다. 자성도자기 소지의 자기특성은 등방성 Sr-페라이트 과립의 크기, 함량, 그리고 소성온도 등의 영향을 고려하여 연구되었으며, 상대적으로 높은 자기특성의 발현이 가능한 조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

전통적인 도자기의 일반적인 제조공정은 제토 (clay making), 성형 (forming), 건조 (drying), 장식 (decoration), 초벌구이 (biscuit firing), 시유 (glazing), 그리고 재벌구이로 구성된다[4]. 본 연구에서는 도자기 소지에 혼합되는 흑갈색의 Sr-페라이트 과립이 잘 보이게 하기 위하여 투명유약을 시유하는 것이 용이한 분청토를 사용하였다. 분청토는 분청자기를 만드는데 쓰는 흙으로 청자토보다 더 많은 철분이 들어 있고, 백토로 분장을 하여 투명유약을 시유할 경우 태토의 색상과 분장토의 색상이 대비될 수 있는 장점을 갖는 점토이다[4]. 이러한 분청토 도자기 소지에 적절하게 제조된 등방성 Sr-페라이트 과립은 10, 20, 30 wt.% 첨가하여 균일하게 혼합하여 자성도자기 제조에 사용하였다. 등방성 Sr-페라이트 과립은 회전식 퀄론 (rotary kiln)에서 제조하였다. 산화철 (α -Fe₂O₃) 6몰과 탄산스트론튬 (SrCO₃) 1몰을 습식으로 혼합하여 탈수한 후 온도 구배를 갖는 회전식 퀄론의 한쪽에 투입하면, 125 0~1300 °C의 온도에서 Sr-페라이트 (SrO · 6Fe₂O₃) 하소반응이 일어나 1~2 μm 크기의 Sr-페라이트 결정립들이 만들어지며, 이러한 결정립들은 퀄론의 회전력에 의하여 구형의 과립으로 응집되어진다. 그런 다음 등방성 Sr-페라이트 과립은 표준 망체 (sieve)를 사용하여 직경이 0.5 이하, 0.5~1.0, 1.0~1.4, 1.4~2, 2~2.4 mm 등 5가지로 분급되어 사용하였다. 직경 25 mm, 두께 5 mm의 원판모양으로 성형된 자성도자기 시편은 그늘진 곳에서 충분히 건조된 후, 전통 장작가마의 재벌구이 조건을 고려하여, 소성온도와 소성시간을 정확히 조절할 수 있는 전기로를 사용하여 공기중에서 1100, 1150, 1200, 1250, 1300 °C의 고온에서 1시간동안 소성되었다.

소성 전후 자성도자기 시편은 자기 이력곡선기록계 (magnetic hysteresisgraph)를 사용하여 잔류자속밀도 (B_r)와 고유보자력 (H_c)과 같은 자기특성을 측정하였다. 또한, 자성도자기에서 방사되는 정

자기 에너지와 직접적으로 연관되는, 단위면적당 자성도자기 표면에서 방사되는 자기력선의 크기인 표면자속밀도는 가우스미터 (gaussmeter)를 사용하여 측정하였다. 소성 전후 자성도자기 시편의 결정구조는 x-선 회절실험을 통하여 분석하였다. 자성도자기 시편의 미세구조는 전자현미경 (SEM)을 사용하여 관찰하였으며, 등방성 Sr-페라이트 과립의 형상은 디지털 카메라를 사용하여 촬영하였다.

문경 황답도요의 전통 장작가마에서 제작된 자성다기와 전통다기를 사용하여 녹차 추출 실험을 수행하였다. 자성다기에는 과립의 크기가 1.4~2 mm인 30 wt%의 등방성 Sr-페라이트 과립을 첨가하였다. 녹차의 양, 추출시간, 수온 등 같은 조건에서 준비된 녹차의 물 추출물 (500 ml)을 거름종이로 여별한 다음, 진공가입 농축기로 농축하여 물을 완전히 제거한 후 녹차성분의 무게를 평칭하였다. 그리고 자성다기와 전통다기의 추출물을 20 % MeOH (in H₂O)에 용해시켜 10,000 ppm의 농도로 조제하였다. 위의 시료를 이용하여 HPLC (High Performance Liquid Chromatography) 분석을 실시하여 대표적인 항산화제인 카테친 (catechin)과 카페인 (caffcine) 함량을 정량 분석하였다. 한번, 자성다기와 전통다기에서 추출된 녹차성분의 항산화성을 측정하였다. 제조된 시료를 4 ml의 MeOH에 용해시켜 1.5×10^{-4} M DPPH 용액 1 ml를 첨가하여 30분간 실온에서 망치한 후 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 녹차성분의 항산화성은 시료를 첨가하지 않은 대조군의 흡광도를 1/2로 감소시키는데 필요한 시료의 양을 RC50으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

영구자석은 재질에 따라 육방정 페라이트계, 희토류계, 그리고 알니코계 자석으로 크게 분류할 수 있다[5,6]. 그러나 전통 도자기소지에 혼합하여 사용될 가능성이 있는 영구자석 재료는 동일한 산화물이고, 소성온도가 1200 °C 이상 고온으로서 전통 도자기의 재벌구이 온도와 거의 유사한 육방정 페라이트계 영구자석으로 국한된다고 사료된다. 또한, Sr-페라이트와 Ba-페라이트 등 육방정 페라이트계 영구자석은 비교적 자기특성이 높으면서도 가격이 매우 저렴한 장점을 갖는 범용 자성재료이다[7,8]. Sr-페라이트 영구자석은 일반적으로 평균입도 약 1 μm의 단자구 (single domain)에 가까운 자성분말로 매우 미세하게 분쇄되어 자장증 성형, 건조, 소결, 그리고 가공공정을 거쳐 모터용, 스피커용 등으로 사용된다[9,10].

먼저 영구자석 제조용으로 사용되는 평균입도 약 $1 \mu\text{m}$ 인 Sr-페라이트 자성분말을 도자기 소지와 혼합하여 고온 소성할 경우, 자기특성의 발현이 가능한지 여부를 예비실험을 통하여 확인하였다[11]. 약 $1 \mu\text{m}$ 의 평균입도를 갖는 Sr-페라이트 자분을 20 wt% 첨가한 도자기 시편은 공기중에서 1200°C 의 온도로 2시간동안 소성되었다. 표 1에는 고온 소성 전후 도자기 시편에 첨가한 Sr-페라이트 자성분말 결정상의 존재를 확인하기 위하여 수행한 x-선 회절 실험 결과를 나타내었다. 먼저 Sr-페라이트 자성분말의 x-선 회절 결과는 Sr-페라이트 JCPDS 카드 (No. 33-1340)와 일치하는 것을 확인하였다. 고온 소성 전 도자기 시편의 x-선 회절 결과에서는 Sr-페라이트 (106), (110), (008), (107), (114) 회절피크에 해당하는 $2\theta = 28.96^\circ, 30.01^\circ, 31.10^\circ, 32.16^\circ, 34.01^\circ$ 에서 회절피크가 관찰되었다. 그러나 $1200^\circ\text{C}/2$ 시간동안 고온 소성 후에는 이러한 Sr-페라이트 회절피크들이 관찰되지 않았으며, $2\theta = 29.43^\circ, 30.67^\circ, 33.21^\circ, 33.68^\circ$ 에서 새로운 회절피크들이 관찰되었다. 또한, 고온 소성 전 시편은 Sr-페라이트 자성상의 존재로 105 G의 잔류자속밀도를 나타내었으나, 소성 후에는 잔류자속밀도를 나타내지 않았다. 이러한 결과들은 약 $1 \mu\text{m}$ 의 분말입도를 갖는 Sr-페라이트 자성분말이 1200°C 의 고온 재벌구이 조건에서 도자기 소지와 반응하여 자성을 잃어버린다는 사실을 나타낸다. 그러므로 영구자석 제조용으로 사용되고 있는 평균입도 약 $1 \mu\text{m}$ 의 Sr-페라이트 자분은 자성을 나타내는 도자기 소지의 제조에는 적합하지 않았다.

표 1. 고온 소성 전후 시편의 x-선 회절결과.

Table 1. X-ray diffraction results of the magnetic porcelain specimens before and after firing.

Sr-ferrite		before glaze firing	after glaze firing
JCPDS(33-1340)	powders		
(hkl)	$2\theta(^{\circ})$	$2\theta(^{\circ})$	$2\theta(^{\circ})$
		26.34	26.25
		26.51	26.64
		27.67	27.50
		28.26	27.80
(106)	29.06	29.00 ■	28.96 ■ 29.43
(110)	30.33	30.24 ■	30.01 ■ 30.67
(008)	31.05	31.26 ■	31.10 ■
(107)	32.35	32.22 ■	32.16 ■ 33.21
(114)	34.18	34.07 ■	34.01 ■ 33.68
		34.76	
		35.35	35.20
		35.64	35.71

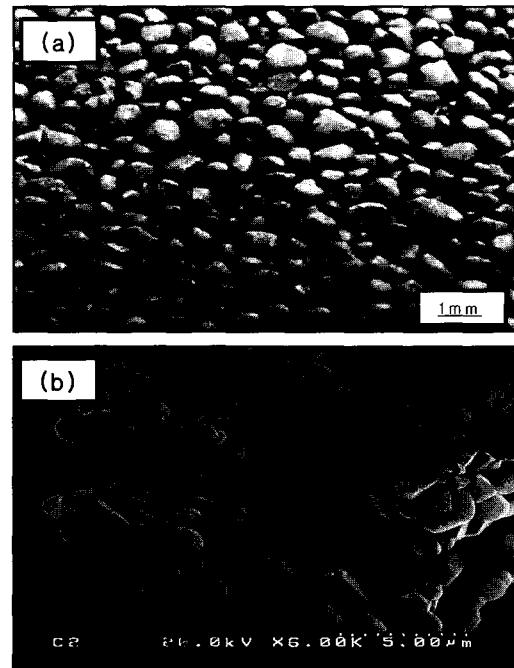


그림 1. 등방성 Sr-페라이트 과립의 사진; (a) 디지털 카메라 사진[과립 크기: $0.5\sim1 \text{ mm}$], (b) 파단면 SEM 사진[결정립 크기: $1\sim2 \mu\text{m}$].

Fig. 1. Photographs of the agglomerated isotropic Sr-ferrite granules taken by (a) digital camera[granule size: $0.5\sim1 \text{ mm}$] and (b) SEM(cross-section) [grain size: $1\sim2 \mu\text{m}$].

위와 같은 문제를 해결하기 위하여, 우리는 평균입도가 약 $1 \mu\text{m}$ 인 Sr-페라이트 자성분말을 등방성으로 용집(agglomeration)시키는 연구를 수행하였다. 이러한 등방성 과립은 하소(calcination) 공정에서 회전식 키를 사용하여 직접적으로 간단하게 제조하였다. 제조한 등방성 Sr-페라이트 과립은 표준 망체를 사용하여 0.5 이하, 0.5~1.0, 1.0~1.4, 1.4~2, 2~2.4 mm 등 5가지 과립 크기로 분급하여 사용하였다[11]. 그림 1(a)에는 $0.5\sim1.0 \text{ mm}$ 의 크기를 갖는 구형의 등방성 Sr-페라이트 과립의 형상을 나타내었다. 그림 1(b)에는 평균입도가 $0.5\sim1.0 \text{ mm}$ 인 등방성 Sr-페라이트 과립의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것으로, $1\sim2 \mu\text{m}$ 크기의 많은 Sr-페라이트 결정립들이 용집되어 있는 상태를 보여주고 있으며, 이러한 결정립들은 자화용이축이 서로 랜덤하게 배열되어 방향에 따른 자기특성의 차이가 없는 등방성으로 용집되어 있다. 이러한 등방성 Sr-페라이트 과립은 단자구에 가까운 $1\sim2 \mu\text{m}$ 의 결정립으로 구성되어 있

어서 자기특성의 향상이 가능하며[9], 또한 0.5~2 mm 크기의 과립으로 응집되어 있어서 고온에서의 도자기 소지와의 반응성이 감소되어 자성을 나타내는 도자기의 개발에 적합하다고 본다.

그림 2에는 0.5~1.0 mm의 크기를 갖는 등방성 Sr-페라이트 과립을 도자기 소지에 30 wt% 첨가하여 혼합한 후, 재벌구이한 자성도자기 시편의 감자곡선을 나타내었다[11]. 소성은 전통 장작가마와 유사하게 공기중에서 1250 °C의 고온으로 1시간 동안 전기로에서 수행되었다. 그림에 나타난 바와 같이 30 wt%의 등방성 Sr-페라이트 과립을 함유한 도자기 시편은 고온 소성 후에도 240 G의 잔류자속밀도와 3910 Oe의 고유보자력 등 자기특성을 나타내는 유용한 결과를 보여주었다.

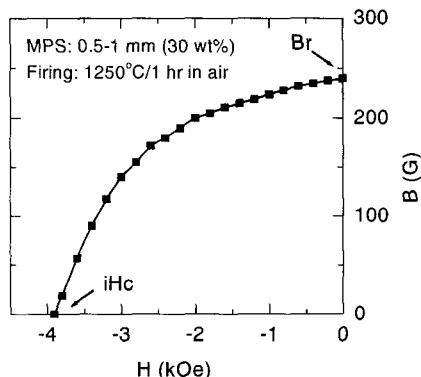


그림 2. 재벌구이된 자성 도자기 시편의 감자곡선.
Fig. 2. Demagnetizing curve of the magnetic porcelain specimen after glaze firing.

그림 3에는 0.5~1.0 mm의 크기를 갖는 등방성 Sr-페라이트 과립을 도자기 소지와 혼합하여 소성한 시편의 미세조직을 전자현미경으로 관찰한 결과이다[11]. 그림 3(a)는 등방성 Sr-페라이트 과립이 포함된 소성시편의 연마면을 저배율로 관찰한 것으로, 0.5~1 mm 크기를 갖는 구형의 등방성 Sr-페라이트 과립을 보여주고 있다. 그림 3(b)는 등방성 Sr-페라이트 과립과 도자기 소지의 경계(boundary)를 고배율로 확대하여 관찰한 것으로, 등방성 Sr-페라이트 과립의 표면영역에는 도자기 소지와 반응한 것으로 보이는 상대적으로 조밀한 결정크기를 갖는 확산층(difused layer)이 존재하였다. 이 경우 확산층의 두께는 약 30 μm로 관찰되었으며, 이는 약 1 μm인 범용 Sr-페라이트 자성분말의 크기와 비교하여 매우 큰 값이다. 이러한 확산층은 소성 전에 약 350 G인 도자기 시편의 잔류

자속밀도가 고온 소성 후에 240 G로 감소하는 결과와 밀접한 연관을 갖는다고 사료된다. 그림 3(c)는 등방성 Sr-페라이트 과립의 내부를 5000배의 고배율로 확대하여 관찰한 것으로, 약 2 μm 이하의 Sr-페라이트 결정립이 도자기 소지와 반응하지 않고 존재하는 것이 관찰되었다. 이러한 작은 Sr-페라이트 결정립의 존재는 소성 후 자성도자기 시편의 자기특성, 특히 3910 Oe의 높은 보자력을 나타내는 결과를 잘 설명하여 준다.

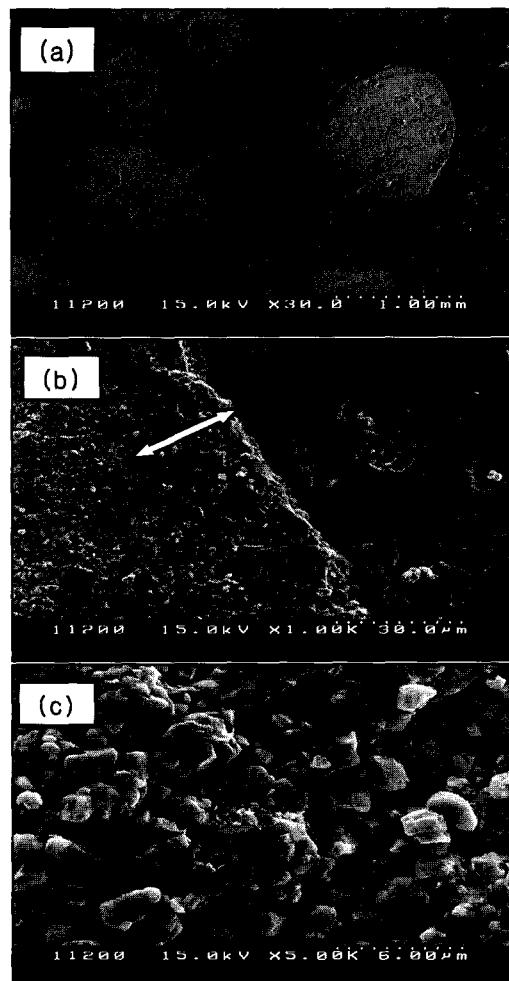


그림 3. 등방성 Sr-페라이트 과립을 첨가하여 소성된 자성도자기 단면의 SEM 사진. (a) 전체 [30x], (b) 경계[1000x], (c) 과립 내부[5000x].
Fig. 3. SEM(cross-section) micrographs of the magnetic porcelains after glaze firing;(a) overview[30x], (b) boundary[1000x], and (c) inside of agglomerated powder[5000x].

그림 4에는 등방성 Sr-페라이트 과립의 크기에 따라 가우스미터를 사용하여 측정된 고온 소성된 자성도자기의 표면자속밀도를 나타내었다[12]. 이 때 등방성 Sr-페라이트 과립의 첨가량을 30 wt%로 고정하여 도자기 소지와 균일하게 혼합하였으며, 소성한 후 표면자속밀도를 측정한 자성도자기 시편의 두께는 약 3 mm를 기준으로 하였다. 그림 4에서 알 수 있듯이, 등방성 Sr-페라이트 과립의 입도가 증가할수록 자성상의 함량에 비례하는 자성도자기 표면에서의 표면자속밀도가 증가하는 경향을 나타내었다. Sr-페라이트 과립이 일정한 크기의 구형이고 비자성 확산층의 두께가 30 μm 라고 가정할 때, 자성상의 함량은 과립의 직경이 0.5 이하, 0.5~1.0, 1.0~1.4, 1.4~2, 2~2.4 mm에서 68.2, 88.5, 99.3, 99.5, 99.6 vol%로 계산되었으며, 과립의 크기가 증가하면 증가하는 경향을 나타내었다. Sr-페라이트 과립의 크기가 0.5~1.0 mm 이하인 경우에는 도자기소지와 반응하는 비자성 확산층이 존재하는 표면적이 상대적으로 커져서 표면자속밀도가 크게 감소하였다. 한편, Sr-페라이트 과립의 크기가 2 mm 이상일 경우에는 도자기소지와의 균일한 혼합이 어렵고 소성된 도자기에 크랙이 상대적으로 쉽게 발생하여 표면자속밀도가 오히려 감소하였다. 그러므로 등방성 Sr-페라이트 과립의 크기가 1.4~2 mm 일때 상대적으로 높은 약 178 G의 표면자속밀도를 얻을 수 있었다.

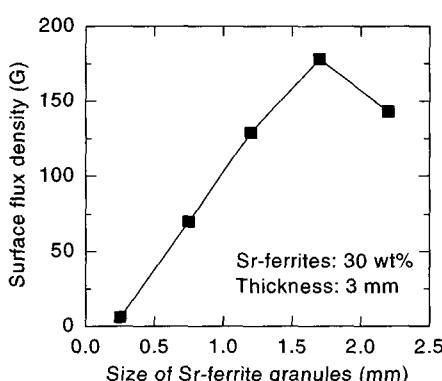


그림 4. 등방성 Sr-페라이트 과립의 크기에 따른 자성도자기 시편에서 측정된 표면 자속밀도.

Fig. 4. Surface flux density of the magnetic porcelains after glaze firing as a function of Sr-ferrite granule size.

표 2. 다기의 녹차추출 특성.

Table 2. Extraction properties of tea cups.

Tea cups	RC50 (μg)	Extraction contents (%)	
		Catechin	Caffeine
Traditional	16.5	0.7	6.6
Magnetic	16.5	0.9	6.8

자성도자기에서 방사되는 정자기 에너지의 영향을 확인하기 위하여, 문경 황담도요의 전통 장작가마에서 동일한 조건으로 녹차용 자성다기와 일반 전통다기를 각각 제작하였다. 자성다기에는 과립의 크기가 1.4~2 mm인 30 wt%의 등방성 Sr-페라이트 과립을 첨가하였다. 표 2에는 녹차의 양과 물의 온도 등 동일한 조건에서 자성다기와 전통다기를 사용하여 녹차성분을 추출한 결과를 나타내었다. 자성다기와 전통다기의 항산화활성을 나타내는 RC50는 차이가 없었으나 16.5 μg 으로 매우 높은 결과를 나타내었다. 또한, 녹차 추출물의 주요성분을 HPLC로 분석한 결과, 전통다기와 비교하여 자성다기는 카테친의 함량이 0.7 %에서 0.9 %로, 카페인의 함량이 6.6 %에서 6.8 %로 증가하는 유용한 결과를 나타내었다. 이상의 결과에서 정자기 에너지인 자기력선이 추가로 방사되는 자성다기는 전통다기와 비교하여 녹차추출 특성이 상대적으로 우수한 실험 결과를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 전통적인 도자기용 소지에 등방성 Sr-페라이트 과립을 균일하게 혼합하여 고온 소성한 후에도 자기특성을 나타내는 것이 가능한 새로운 자성도자기 소지를 연구하였다. 평균입도 약 1~2 μm 인 범용 Sr-페라이트 자성분말은 고온 소성시 도자기 소지와 반응하여 자성을 잃어버리기 때문에, 약 0.5~2 mm 수준의 등방성 과립들로 용접시키는 것이 필요하였다. 도자기 시편에서 자기특성 발현은 등방성 과립의 함량 30 wt%, 과립의 크기 1.4~2 mm, 그리고 1250°C의 재벌구이 온도 조건에서 가능하였다. 이러한 조건에서 제조된 자성도자기 시편은 240 G의 잔류자속밀도, 3910 Oe의 고유보자력, 그리고 3 mm의 두께에서 178 G의 표면자속밀도를 나타내었다. 자성다기의 녹차 추출특성은 전통다기와 비교하여 높은 유용한 결과를 나타내었다. 향후에는 자성도자기의 특성 향상을 위한 Sr-페라이트 자성과립의 이방화에 대한

연구와 자성도자기의 유용성에 대한 많은 임상연구가 추가로 필요하다고 사료된다.

상 연구”, 한국전기전자재료학회 2003년 학술대회논문집, 4권, 1호, p. 537, 2003.

감사의 글

전통 장작가마에서 자성다기 제작에 협조하여준 문경 황담도요의 김역주 선생에게 감사드린다. 또한, 자성다기와 전통다기의 녹차 추출특성을 측정하여준 국립상주대학교 식물자원학과의 최용화 교수에게 감사드린다. SEM 사진과 XRD 결과는 기초과학지원연구소(대구)의 황기주 선생과 이상걸 선생의 도움을 받았다.

참고 문헌

- [1] 전무식, “6각수의 수수께끼”, 김영사, p. 118, 1995.
- [2] 강형희, “물건강법”, 태웅출판사, p. 35, 2001.
- [3] 윤용이, “우리 옛 도자기”, 대원사, p. 7, 1999.
- [4] 이호성, 김상길, 김철홍, “세라믹스 공정”, 형설출판사, p. 31, 2002.
- [5] B. D. Cullity, “Introduction to Magnetic Materials”, Addison-Wesley Publishing Co., p. 556, 1972.
- [6] D. Jiles, “Introduction to Magnetism and Magnetic Materials”, Chapman and Hall, p. 299, 1991.
- [7] 平賀貞太郎 외 공저, 윤상옥 외 공역, “자성재료 세라믹스”, 반도출판사, p. 137, 1996.
- [8] TDK 주식회사, 김병호·김경용 공역, “페라이트”, 청문각, p. 150, 1995.
- [9] 정원용, 조태식, 문탁진, “이방성 Sr-페라이트/레진본드 영구자석에서 Sr-페라이트 자성분말의 방향성”, 한국자기학회지, 4권, 3호, p. 219, 1994.
- [10] 김효준, 조태식, 남효덕, 양충진, “저온 분부열분해법으로 제조된 Sr-ferrite의 자기특성”, 전기전자재료학회논문지, 11권, 10호, p. 931, 1998.
- [11] 조태식, “자성을 나타내는 도자기 소자의 연구”, 한국전기전자재료학회 2003년 추계학술대회논문집, p. 88, 2003.
- [12] 조태식, 정지숙, 김효식, “자성도자기의 특성향