

가수분해법에 의한 TiO_2 피복 운모의 제조(I)

박 윤 창 · 김 효 증* · 곽 중 협 · 서 태 수*

성균관대학교 이과대학 화학과, *한국화학연구소 분체공학연구실

(1996년 7월 4일 접수, 1997년 8월 11일 채택)

Preparation of the TiO_2 Coated Mica by Hydrolysis Method(I)

Yoon-Chang Park, Hyo-Joong Kim*, Chung-Heop Kwak, and Tae-Soo Suh*

Dept. of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

*Powder Technology Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea

(Received July 4, 1996, Accepted August 11, 1997)

요약 : 암모니아수를 이용한 가수분해법에 의해 운모의 이산화티타늄 피복을 시행하여 합성조건의 영향을 조사했다. 운모표면에 균일한 TiO_2 피막을 얻기 위해서는 운모의 입자경이 작고 비표면적이 넓은 쪽이 유리하다. 또한, 반응용액상에서 생성한 입자는 운모표면에 유리상태로 부착하여 피막을 불균일화시키므로, 용액상에서의 수화 TiO_2 콜로이드 입자 생성속도를 느리게 제어할 필요가 있다. 본 실험에서 운모의 크기는 $14.7\mu m$, 운모 슬러리 용액의 pH는 2.5, $TiOSO_4$ 용액의 F.A.는 291, 반응온도는 $80\sim 100^\circ C$ 정도가 적당하였다. 이상의 결과로부터 균일한 피복을 실현하기 위해서는, 반응온도를 변화시켜 입자의 석출율을 제어하는 일이 필요하다. 이 경우 석출율이 큰 쪽이 균일하고 치밀한 피막을 얻을 수 있었다. 이렇게 하여 얻어진 TiO_2 피복 운모는 $900^\circ C$ 의 소성전후에서 형태에 큰 변화는 없었다.

Abstract : TiO_2 hydrate coating on mica in an aqueous solution of $TiOSO_4$ by the hydrolysis using ammonia water was studied with emphasis on coating conditions for a uniform coating. For the uniform coating of TiO_2 film on mica surface, it was found that smaller mica particles were coated more uniformly compared to larger particles. It was necessary to suppress the rate of formation of hydrated TiO_2 particles in solution, which were deposited on mica and generate irregular coating. It was also necessary to control precipitation yield by varying the reaction temperature to obtain uniform coating. More uniform coating was obtained with higher precipitation yield. A uniform dense film was formed when mica particles of average size of $14.7\mu m$ is used for mica slurry solution, of which pH is 2.5, and the factor of acidity of $TiOSO_4$ solution is 291, and the solution was kept at $80^\circ C$ for 3 hours. The morphology of TiO_2 film formed on mica was little affected by firing at $900^\circ C$.

1. 서 론

TiO_2 피복 운모는 굴절율이 낮은 운모($1.5\sim 1.6$)의 평활표면에 높은 굴절율을 가진 TiO_2 ($2.5\sim 2.7$)의 균일층을 형성시킨 백색안료이다. 현재 진주광택안료로서 이 TiO_2 피복 운모가 범용되고 있다[1]. 이 안료에서는 TiO_2 층이 일종의 박막과 유사한 거동을 취하며, 박막의 두께에 따라 여러 가지 간접색상을 발현한다[2, 3].

이산화티타늄은 내약품성, 내광(후)성, 내열성이 우수하고 안정성이 높아, 이산화티타늄의 막두께 조정만으로 미묘한 발색도 가능한 진주광택안료를 착색료의 침가없이 완전히 합성할 수 있다. 그러나 운모의 TiO_2 피복에 대해서는 특허[4-6] 등이 공표되어 있으나, 피복과정의 상세는 거의 보고되어 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 암모니아수를 이용한 가수분해법에 의해 운모의 TiO_2 피복을 시행하여 합성조건의 영향을 조사했다. 그 결과는 타 물질의 화학석출 피복법의 유익한 자료가 될 것으로 기대된다.

2. 실험

2.1. 시료 및 피복약품

출발원료는 백운모 원광을 습식 미분쇄처리한 Wet Ground Mica(Franklin Mineral Products사제)이며, 그 대표적인 주사형 전자현미경(SEM) 사진을 Fig.1에 나타내었다. 흡착수의 개재 등으로 인하여 대부분 응집입자 형태를 취하고 있으나, 1차 입자의 형상은 다층의 박편상 구조를 띠고 있다. 실험에 임해서는

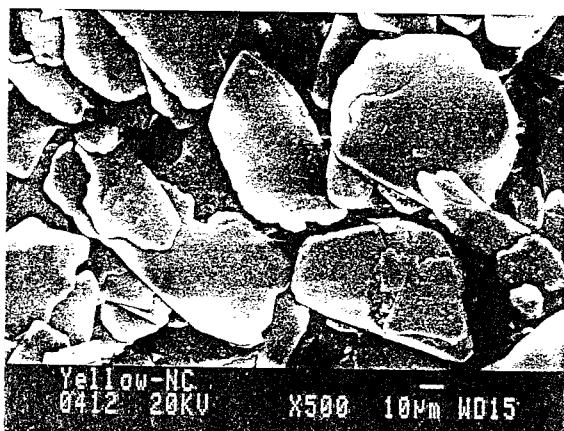


Fig. 1. SEM photograph of wet ground mica.

Wet Ground Mica를 일단 air separator로 분급하여, 평균입자 경(D₅₀) 43.8 μm 및 14.7 μm의 입도 조정품을 시료(기재)로 사용했다.

한편 기재(substrate)의 피복처리에 사용한 약품은, 먼저 TiO₂ 함량 32 wt%, 유리황산 함량 15 wt%인 titanyl sulfate(TiOSO₄·2H₂O; Huji Titan사제) 300 g을 중류수 1000 ml에 용해시켜 30 w/v%의 용액상태로 조제한 다음, 중류수와 농황산을 적당량 첨가하여 F.A.(factor of acidity) 164~670 범위로 조절한 TiOSO₄ 용액이다. 여기서 F.A.는 차식으로 정의된다[7].

$$F.A. = \frac{\text{전체산량} - \text{결합산량}}{\text{결합산량}(\text{TiOSO}_4 \text{ 양})} \times 100 \quad (1)$$

2.2. 실험방법

Fig. 2의 반응용기내에 운모 10g과 중류수 200 ml를 주입하여 5 w/v%의 운모 슬러리 용액을 조제한 다음, 조제 슬러리를 교반하면서 황산 및 암모니아수를 첨가, pH 1.1~12.0으로 조정하여 80°C에서 5분간 가열·유지시킨다. 여기에 TiO₂ 결정상을 anatase 형에서 rutile 형으로 전환시키는 역할을 하는, 소위 상 전환촉매(SnCl₄)를 운모의 중량 대비 5% 첨가한 후, 미리 조제한 30 w/v% TiOSO₄ 용액 20~30 ml를 각각 500 ml로 묵혀 micro feeder에 의해 소정의 속도로 첨가한다. 이와 동시에 염기로서 1N NH₄OH를 TiOSO₄ 용액의 중화량 만큼씩 첨가하여 50~100°C에서 0.5~5시간 가수분해 반응시킨다. TiOSO₄ 용액과 NH₄OH의 첨가가 종료된 상태에서 30분간 반응을 지속한다. 이 반응생성물을 büchner funnel에 의해 여과한 후, 1N 암모니아수로 세정하여 drying oven 속에 넣어 110°C에서 6시간 건조시킨다. 건조물을 electric furnace에 이송하여 승온속도 15°C/min으로 700~1000°C에서 소성처리함으로서 TiO₂ 피복 운모를 얻을 수 있었다.

이때 운모표면에 형성되는 TiO₂ 피막의 생성반응은 다음과 같다.

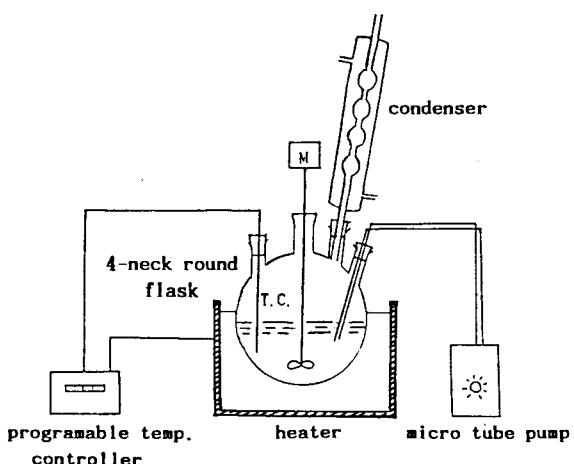
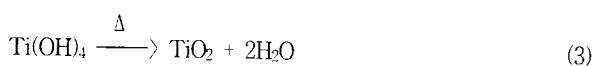


Fig. 2. Epitomal drawing of hydrolysis reactor.

2.3. TiO₂ 피복 운모의 특성분석

운모표면에 피복된 TiO₂의 결정상 분석에는 X선 회절 분석 장치(Rigaku사제, D-Max IIIB)를 이용하였다. 그 분석에 임해서는, Cu-target과 Ni-filter를 사용하여 25 mA 및 35 kv의 출력으로 5~75 deg 범위를 count range 500 cps 및 1000 cps 조건하에서 실시했다.

TiO₂의 피막성상 관찰에는 SEM(Jeol사제, TSM 840A)을 이용하였다. 그 관찰에 임하여, 우선 ion sputtering법에 의해 현미경 시료에 Au를 150 Å 두께로 피복처리한 후, 피복처리물을 holder 상에 고정시켜 실시했다.

침전반응에 의해 생성된 수화 TiO₂ 콜로이드 입자의 표면전하 특성분석에는 zeta potential meter(Paper Chemistry Laboratory 사제, Mobility Meter Mark II)를 이용하였다.

TiO₂ 피복 운모의 광학적 특성분석에 임해서는, glossmeter (Sheen Instrument사제, Tri-Microgloss M)를 이용하여 그 60도 광택을 측정했다. 60도 광택측정에 필요한 시편은, 우선 20% PVC 용매 vehicle에 시료를 10 wt% 첨가하여 충분히 혼합한 다음, 이 혼합물을 bar coater에 의해 겉정색 지면상에 12 μm 두께로 도포하여 작제했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응온도와 TiO₂ 석출율

평균입자경 43.8 μm인 운모를 기재로 하여, 운모 슬러리 용액의 pH 2.3, TiOSO₄ 용액(F.A. = 164)의 첨가량 20 ml, 반응온도 50~100°C의 조건에서 가수분해시켜 얻은 생성물의 TiO₂ 석출율(TiO₂ 석출량 / TiOSO₄ 용액중 TiO₂ 환산량)의 경시변화를 Fig. 3에 나타내었다. TiO₂ 석출율은 반응온도가 높을수록, 반응시간이 길어질수록 증대하는 경향을 보이고 있다. 특히 그 석출율은, 온도가 높은 100°C의 경우 반응초기인 0.5 hr에서 80%에 가까운 값을 띠는 반면, 온도가 상대적으로 낮은 50°C 및 70°C의 경우는 5 hr 반응에 이르러서도 50% 미만의 매우 저조한 값을 띠고 있다. 따라서, 본 결과를 감안해 볼 때 일단 반응온도는 80~100°C, 반응시간은 3 hr 정도로 책정함이 유효할 것으로 사료된다.

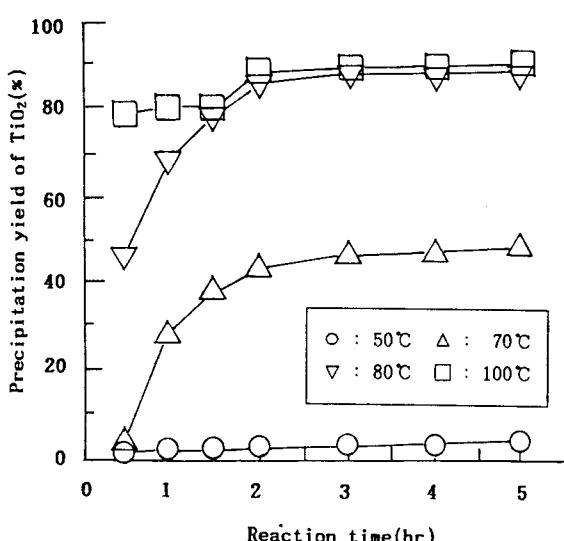


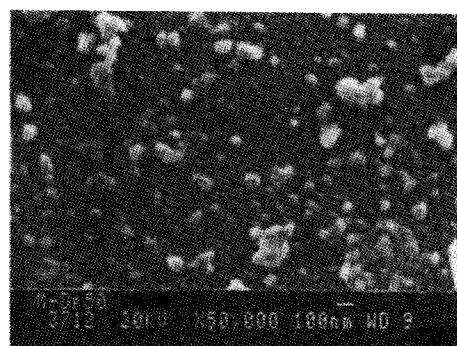
Fig. 3. Variation of precipitation yield of TiO_2 at various reaction times and temperatures.

3.2. 운모의 크기와 피막성상

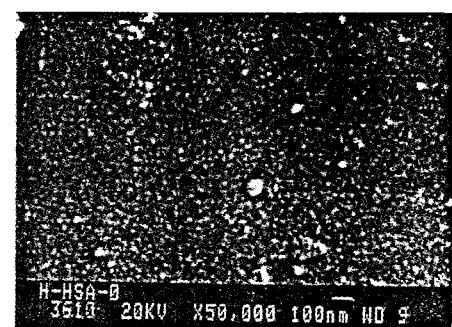
운모의 크기를 변수로 하여, 운모 슬러리 용액의 pH 2.3, TiOSO_4 용액(F.A. = 164)의 첨가량 20 ml, 반응온도 80°C, 반응시간 3 hr의 조건에서 가수분해시킨 생성물을, 900°C에서 1시간 소성하여 얻은 TiO_2 피복 운모의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 그 피막성상을 살펴보면, 평균입자경 43.8 μm (두께 ≈ 1.2 μm)인 운모를 기재로 한 (a)의 경우 운모표면에 응집상의 유리 TiO_2 입자가 다수 부착되어 피막이 균일하지 못하고 느슨한 반면, 14.7 μm (두께 ≈ 0.9 μm)인 운모를 기재로 한 (b)의 경우 TiO_2 입자경은 20 nm 내외로 비교적 균일하고 치밀한 피막을 형성해 있음을 인정할 수 있다.

이와 같이, 운모의 크기가 커짐에 따라 피막이 불균일해지는 이유로서, 일단 운모의 크기(두께)와 수화 TiO_2 콜로이드 입자의 석출율 관계를 지적하고 싶다. 즉 Watanabe[8]의 연구에 의하면, 운모의 비표면적당 수화 TiO_2 콜로이드 입자의 석출율은 운모의 두께와 밀접한 상관을 가지며, 운모의 두께 차에 따라 비표면적당 수화 TiO_2 콜로이드 입자의 석출율이 달라진다 - 운모의 두께가 얇을 수록 비표면적당 수화 TiO_2 콜로이드 입자의 석출율이 높아진다고 보고하고 있다. 따라서, Watanabe의 보고와 본 실험결과를 연계시켜 추리해 보면 다음을 상정할 수 있겠다.

Fig. 4에서 운모가 비교적 작은 14.7 μm 의 경우, 후생성한 수화 TiO_2 콜로이드 입자들이 앞서 생성한 입자 면상에 석출되기보다는 얕은 비표면적의 운모 면상에 석출될 기회가 많아, 입자의 석출 및 성장이 순조롭게 진행되어 균일한 입자들로 치밀하게 충전된 피막을 형성하게 되나, 운모가 상대적으로 큰 43.8 μm 의 경우는 후생성한 수화 TiO_2 콜로이드 입자들이 좁은 비표면적의 운모 면상에 석출되기보다는 앞서 생성한 입자 면상에 석출될 기회가 많아, 입자 상호간의 응집 및 응집입자의 성장이 촉진되어 불균일한 입자들로 느슨하게 충전된 피막을 형성하게 된 것으로 여겨진다.



(a) $D_{p50} = 43.8 \mu\text{m}$



(b) $D_{p50} = 14.7 \mu\text{m}$

Fig. 4. SEM photographs of TiO_2 coated mica at different particle size of mica.

3.3. 운모 슬러리 용액의 pH의 영향

운모 슬러리 용액의 pH를 1.1~12.0 범위로 조절하여, 그에 따른 TiO_2 피막성을 조사해 보았다. 단, 반응조건으로서 운모의 평균입자경 14.7 μm , TiOSO_4 용액(F.A. = 164)의 첨가량 20 ml, 온도 80°C, 시간 3 hr를 선정했다.

Fig. 5는 상기 조건에서 가수분해한 생성물을 900°C에서 1시간 소성하여 얻은 TiO_2 피복 운모의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 운모표면에 피복된 TiO_2 입자의 크기, 형상 및 피막성을 관찰해 보면, 먼저 pH 1.1에서 합성한 a)의 경우 입자의 크기와 형상 공히 매우 불규칙적이고, 특히 그 형상은 마치 1개입자가 일열로 무수히 응집해 있는 듯한 거대 fiber상을 연상시키며, 피막 또한 제대로 형성되어 있지 않다. 다음, pH 6.4에서 합성한 c)의 경우 입자의 크기가 10~80 nm 범위로 입도분포가 매우 넓고 응집상의 유리입자가 다수 포착되는 한편, pH 12에서 합성한 d)의 경우는 입자의 크기와 형상을 가늠할 수 없을 정도의 미세한 단위로 과밀하게 중첩충전되어 있고, 나아가 피복층의 불연속 및 파단현상마저 눈에 띈다. 이에 반하여 pH 2.3에서 합성한 b)의 경우는 입자의 크기가 20 nm 내외로 비교적 균일하고, 피막 역시 치밀하면서도 안정된 성상을 취하고 있다.

이상과 같이, 운모 슬러리 용액의 pH에 따라 피막성이 크게 달라지는 양상을 보이나, 그 한 가지 원인으로서 운모입자와 수화 TiO_2 콜로이드 입자 상호간의 표면전하 관계를 생각할 수 있겠다. Fig. 6은 zeta potential meter를 이용하여, 운모입자와 수화 TiO_2 콜로이드 입자의 표면전하를 측정한 결과이다. 여기서 입자의 표면전하와 zeta potential이 같다고 가정할 시, pH

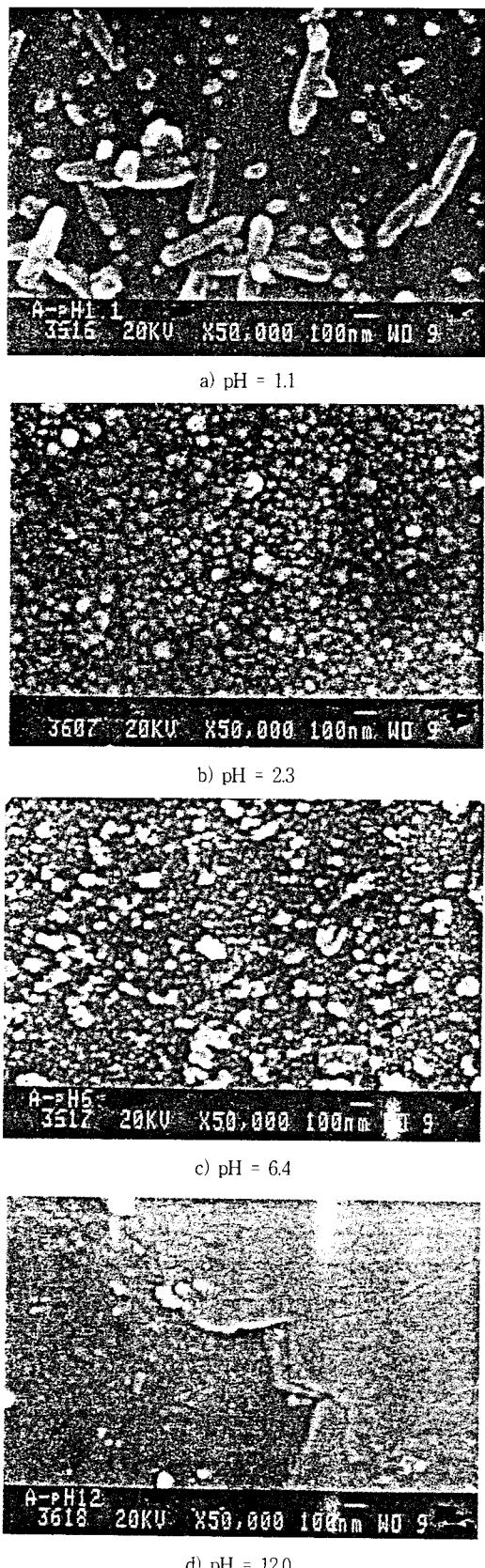


Fig. 5. SEM photograph of TiO_2 coated mica at different pH of mica slurry solution.

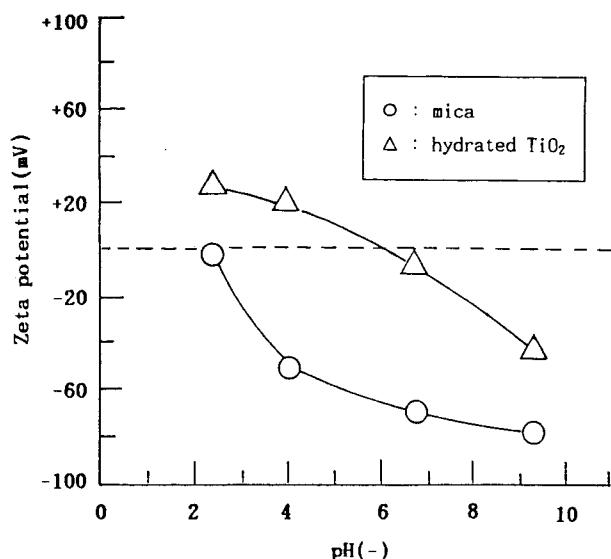


Fig. 6. Variation of zeta potential between TiO_2 hydrated and mica at different pH.

2.3~6.0 구간에서 운모입자의 표면전하는 음전하를, 수화 TiO_2 콜로이드 입자의 표면전하는 양전하를 각각 띠고 있음을 알 수 있다. 따라서, 이 pH 구간에 있어서는 운모와 수화 TiO_2 콜로이드 입자간의 정전기적 인력에 의해 TiO_2 수화물이 운모표면에 원활히 피복되어진 것으로 상정된다(Fig. 5-b 참조). 그에 반하여, pH 6.0 이상에서는 운모입자와 수화 TiO_2 콜로이드 입자 공히 음전하를 띠고 있어, 이 경우는 양자간 정전기적 반발력에 의해 TiO_2 수화물이 운모표면에 제대로 피복되지 못한 탓으로, 결국 응집상의 유리 TiO_2 입자의 형성이나 피복층의 불연속 및 파단현상 등을 자초한 것으로 여겨진다(Fig. 5-c & d 참조). 한편, pH 2.3 이하에서는 표면전하를 측정하지 못해 Fig. 5-a의 원인을 규명하기 곤란하나, 이에 대한 해석은 금후과제로 남긴다.

이상, TiO_2 피복 운모의 SEM 사진과 표면전하 측정결과를 연계시켜 고찰해 볼 때 운모 슬러리 용액의 적정 pH 값은 2.5 정도임이 검정되었다.

3.4. TiOSO_4 용액의 F.A.의 영향

TiOSO_4 용액의 F.A.를 40~670 범위로 조절하여, 그에 따른 TiO_2 입자의 피막성상을 조사해 보았다. 이때 반응조건으로서 운모 슬러리($D_{p50} = 14.7 \mu\text{m}$) 용액의 pH 2.5, TiOSO_4 용액의 첨가량 20 ml, 온도 80°C, 시간 3 hr를 선정했다.

Fig. 7은 상기 조건에서 가수분해한 생성물을 900°C에서 1시간 소성하여 얻은 TiO_2 피복 운모의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 각 F.A.에 따라 합성된 TiO_2 피복 운모의 피막성상을 관찰해 보면, F.A. = 40의 경우 TiO_2 입자경은 10 nm 이하로 입자성이 거의 진척되지 않고 불균일한 피막을 형성해 있으나, F.A. > 164의 경우 입자경은 30 nm 내외로 입자성장이 촉진되어 비교적 균일한 피막을 형성해 있음을 알 수 있다. 이와 같이 TiOSO_4 용액의 F.A.에 따라 피막성상이 달라지는 한가지 원인으로서, 유리입자의 생성여부를 전제할 수 있겠다. 즉, F.A. = 40

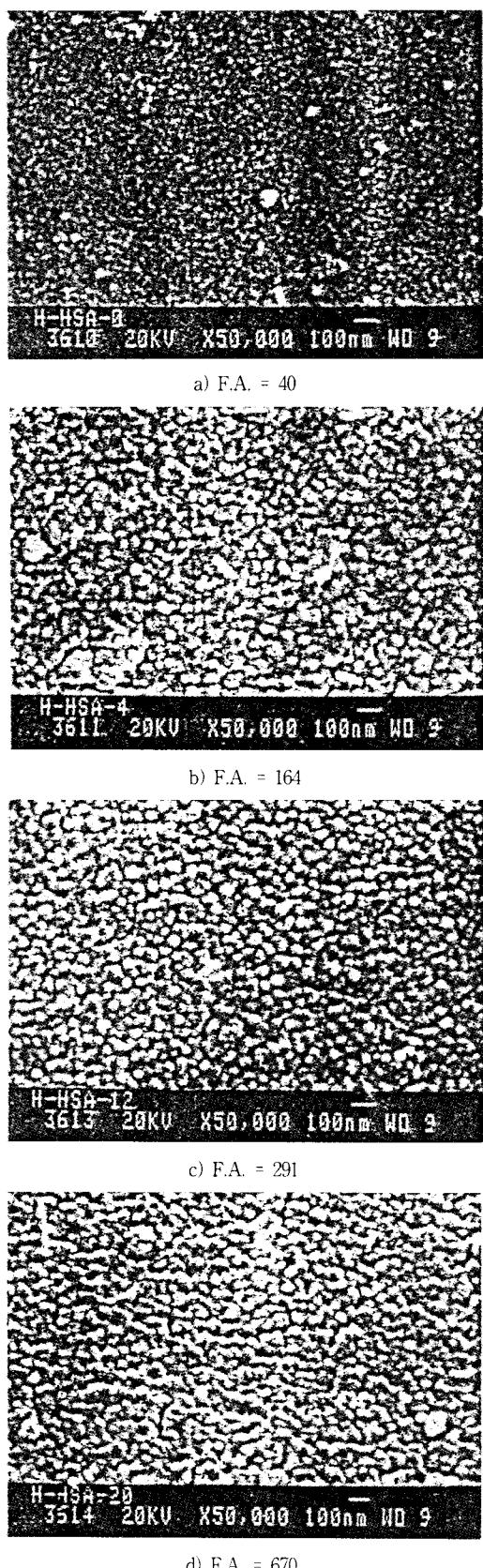


Fig. 7. SEM photograph of TiO_2 coated mica at various values of factor of acidity of TiOSO_4 solution.

에서 가수분해한 경우 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 입자가 반응용액상에서 생성하여 운모표면에 유리상태로 부착해서 괴막을 불균일화시킨 한편, F.A. > 164에서 가수분해한 경우는 반응용액에 첨가한 황산이 유리입자의 생성을 억제하여 균일한 괴막을 형성시킨 것으로 생각된다.

다음, 이러한 유리입자가 TiO_2 피복 운모의 광학적 성질에 어느 정도 관여하고 있는지, 그 60도 광택의 측정결과(Table 1)를 실례로 들어 재고찰해 본다. Table 1을 살펴보면, 황산을 첨가하지 않은 F.A. = 40의 경우를 제외하고는 어느 경우에서도 60도 광택이 72~73 범위의 일정한 값을 취하고 있다. 여기서, F.A. = 40의 경우 60도 광택이 극히 낮은 값을 띠는 이유는, 일단 Fig. 7에서 저촉된 바 있듯이 운모표면에 유리입자가 다수 부착해서 괴막을 불균일화시켜 조사광의 산란이나 난반사 등을 초래하여, 결국 60도 광택이 40 정도의 매우 저조한 값을 띠게 된 것으로 여겨진다.

Table 1. Variation of Gloss of 60 Degree of TiO_2 Coated Mica at Different Values of Factor of Acidity of TiOSO_4 Solution

Factor of acidity of TiOSO_4 solution	40	164	291	403	670
Gloss of 60 degree	40	73	72	72	73

3.5. TiOSO_4 용액의 첨가량과 TiO_2 피복 운모의 색상

TiOSO_4 용액의 첨가량에 따른 TiO_2 피복 운모의 색상변화 관계를 Table 2에 나타내었다. 단, 실험조건으로서 운모 슬러리 ($D_{p50} = 14.7 \mu\text{m}$) 용액의 pH 2.5, TiOSO_4 용액의 F.A. 291, 반응온도 80°C, 반응시간 3 hr, 소성온도 900°C, 소성시간 1 hr를 각각 선정했다.

Table 2. Variation of Properties of TiO_2 Coated Mica at Different Addition Amounts of TiOSO_4 Solution

Addition amount of TiOSO_4 soultion(ml)	20.0	22.5	25.0	30.0
TiO_2 coating yield(%)*	25	28	32	39
Color of TiO_2 coated mica	silver white	silver	yellow	gold
value of L, a, b	L : 62.16 a : -2.00 b : -4.30	L : 70.08 a : -3.20 b : -4.16	L : 57.04 a : -2.42 b : 15.01	L : 51.29 a : 0.65 b : 18.48

$$* \text{TiO}_2 \text{ coating yield}(\%) ; \frac{\text{coating amount of } \text{TiO}_2(\text{g})}{\text{addition amount of mica(g)}} \times 100$$

TiO_2 피복 운모는 소성전은 모두 백색을 띠었으나, 소성후는 TiOSO_4 용액의 첨가량이 많아짐에 따라, 환연하여 TiO_2 괴물이 증대됨에 따라 백은색에서 금색에 이르기까지 다양한 색상으로 변모해 갔다.

3.6. 소성온도와 TiO_2 결정상

Fig. 8은 가수분해 생성물을 승온속도 15°C/min으로 700~

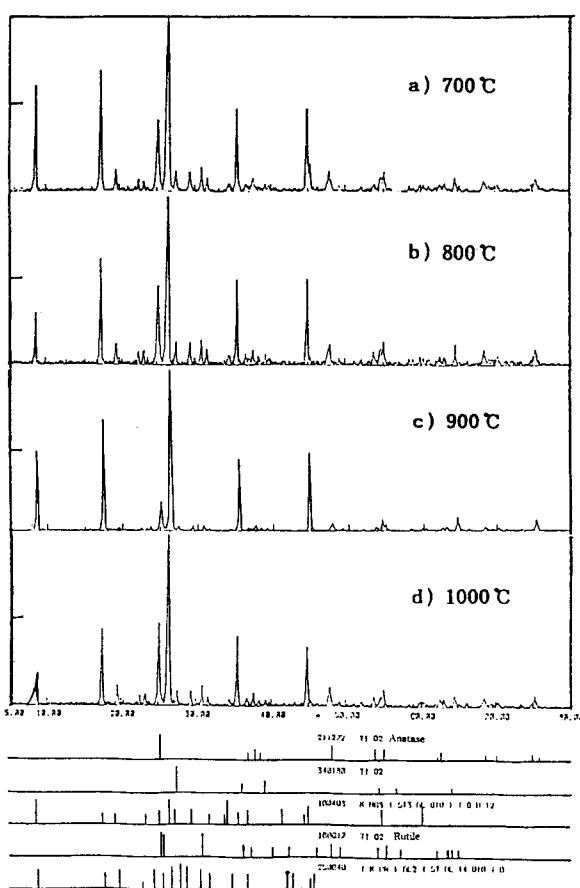


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of TiO_2 coated mica at different calcining temperature.

1000°C 범위에서 소성하여 얻은 TiO_2 피복 운모의 X선 회절분석 결과이다. 그 X선 회절패턴으로부터 TiO_2 결정상을 관찰해 본 즉, 700°C의 경우는 anatase 형이, 1000°C의 경우는 rutile 형이 지배적이나, 800°C 및 900°C의 경우는 anatase 형과 rutile 형이 공존해 있음을 확인할 수 있었다. 일반적으로, TiO_2 피복 운모의 결정상은 티탄염의 종류와 소성온도에 따라 달라짐이 알려져 있는데, 그 일례로 Sullivan[9]은 운모표면을 titanyl sulfate 용액으로 피복처리한 실험에서 TiO_2 결정상이 anatase 형에서 rutile 형으로 전이되는 온도가 700~950°C 범위임을 검정해 있어, 이는 본 실증 데이터와 잘 일치한다.

4. 결 론

운모표면에의 TiOSO_4 수용액으로부터의 화학석출법에 대하여, 석출물의 형태와 반응조건과의 관계에 있어서 다음의 결론을 얻었다.

1) 균일한 TiO_2 입자의 석출율을 높게 하기 위해서는, 운모의 크기는 14.7 μm , 운모 슬러리 용액의 pH는 2.5, TiOSO_4 용액의 F.A.는 291, 반응온도는 80~100°C가 적당하였다. 운모의 입자경이 작고 비표면적이 넓은 경우 TiO_2 입자의 석출 및 성장이 순조롭게 진행되었다. 또한, 운모 슬러리 용액의 pH가 2.3~6.0 구간에서 운모입자의 표면전하는 음전하를, 수화 TiO_2 콜로이드 입자의 표면전하는 양전하를 띠었다. 황산은 titanyl sulfate의 용해 및 TiOSO_4 용액의 F.A. 조절에도 필요하지만, 고농도에서는 입자가 석출하지 않았다. F.A.> 164에서는 반응용액에 첨가한 황산이 유리입자의 생성을 억제하여 균일한 페막을 형성시켜, 60도 광택이 72~73 정도로 일정하였다.

2) 운모표면에 균일한 TiO_2 페막을 형성하기 위하여, 다음과 같이 반응조건을 설정할 것이 중요하다.

- ① 반응용액상에서 생성한 입자는 운모표면에 유리상태로 부착하여 페막을 불균일화시키므로, 용액상에서의 $\text{TiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 입자생성을 방지한다.
- ② 운모의 단위면적당 석출입자의 개수밀도를 높인다.
- ③ 석출입자는 시간을 들여 천천히 성장시킨다. 그러나, 수용액중에서 운모는 부서지기 쉬우므로 4시간 이내가 바람직하다.
- 3) 이상의 결과에 기인하여, 반응조건을 변화시켜 입자의 석출율을 제어해서 페막을 형성한 경우, 입자의 석출율이 높은 쪽이 균일하고 치밀한 페막을 얻을 수 있었다. 이 TiO_2 페복 운모는 900°C 전후에서 소성해도 페막형태에 큰 변화는 없었다.

참 고 문 현

1. 色材協會編, “色材工學ハンドブック”, 303, 朝倉書店(1989).
2. 木村朝, 鈴木福二, 粉體および粉末冶金, 34, 497(1987).
3. 鈴木福二, “最新粉體の材料設計”, 515, テクノシステム(1988).
4. クラウス・アム・プロシウス, 日本特許公報, 昭 58-219266(1983).
5. 大村浩三, 日本特許公報, 昭 61-123673(1986).
6. N. Yano, M. Fukushima and M. Kishi, U.S.P. 3,740,244 (1973).
7. J. Barksdale, “Titanium It's Occurrence Chemistry and Technology, 2nd Ed.”, Ronald Press Co., 300(1966).
8. 渡邊陸二, 色材協會誌, 50, 460(1977).
9. W. F. Sullivan and S. S. Cole, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 127 (1959).