

카올린으로부터 마이크로파 에너지를 이용한 무기고분자인 수화 황산 알루미늄의 합성

박성수[†] · 황은희* · 박희찬

부산대학교 무기재료공학과 · *LG실트론 단결정사업팀
(1997년 11월 3일 접수, 1998년 5월 23일 채택)

The Synthesis of Hydrated Aluminum Sulfate from Kaolin Using Microwave Energy

Seong Soo Park[†], Eun Hee Hwang*, and Hee Chan Park

Dept. of Inorg. Mat'l Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea

*Single Crystal Team2, LG Siltron Inc., Kyung-Buk 730-350, Korea

(Received November 3, 1997; accepted May 23, 1998)

요약: 마이크로파 열원을 이용하여 황산 용액중에서 카올린을 가열 반응시켜 무기고분자인 수화 황산 알루미늄을 합성하였다. 하소된 카올린으로부터 알루미늄의 최대 추출율은 재래식 열공정 (80 °C, 1 M 및 240분)에서 72.8%이었고, 마이크로파 공정 (90 °C, 1 M 및 60분)에서 99.9%이었다. 재래식 열 공정에서와는 달리 마이크로파 공정에서 추출 합성된 수화 황산 알루미늄 시료는 빠른 결정립 성장에 의해 거대 크기의 판상으로 이루어진 층상구조로 존재하였다. 마이크로파와 재래식 열공정에서 합성하여, 1100 °C에서 하소된 시료들은 모두 구형으로 응집된 분말상의 γ -Al₂O₃로 존재하였고, 이 시료들의 비표면적은 각각 113.5와 106.6 m²/g이었고, 입자의 평균 입경은 각각 46.5와 26.3 μ m이었다.

Abstract: Hydrated aluminum sulfate, an inorganic polymer, was synthesized from kaolin in H₂SO₄ solution using microwave energy. The maximum rates of alumina extracted from calcined kaolin were 72.8% in a conventional process (80 °C, 1 M, and 180 min) and 99.9% in a microwave process (90 °C, 1 M, and 60 min). Compared with the conventional one, the hydrated aluminum sulfate synthesized under the microwave process had layer structure consisting of plate-shaped large grains. After synthesis and then calcination at 1100 °C, both products in conventional and microwave processes were γ -Al₂O₃ with agglomerated powders of spherical shape. The specific area of the products in conventional and microwave processes were 113.5 and 106.6 m²/g, and their average grain sizes were 46.5 and 26.3 μ m, respectively.

Key words: Microwave, Extraction, Kaolin, Hydrated Aluminum Sulfate, γ -Al₂O₃

1. 서 론

내부 발열, 선택 가열 및 급속 가열 등의 특성을 지닌 마이크로파 에너지 절약 및 공정 시간의 단축 등의 차원에서 오래 전부터 식료품의 제조, 광석과 펄프의 건조, 고무의 가황 공정 등에 산업적으로 이용되고 있다[1-4]. 최근에는 마이크로파 에너지를 폐기물 처리[5], 유기물의 합성[6,7], 무기물의 분해[8,9], 세라믹의 소결과 접합[10-12], 글라스의 가열[13] 등에 이용해 보려는 시도가 활발히 진행되고 있다. 특히, 마이크로파 에너지를 이용하여 세라믹을 가열하면 재래식 가열법보다 소결 온도의 저하, 소결 시간의 단축 및 낮은 치밀화 활성화 에너지 때문에 확산 속도의 증가에 따른 향상된 물성 효과를 얻을 수 있다고 보고되어 있다[14,15]. 무기물에 함유된 화학 성분을 분석하기 위하여 마이크로파 장내에서 무기물을 산 처리 분해 추출시키면 마이크로파의 내부 가열과 기계적인 교반 효과에 기인하여 매우 짧은 시간에 분석할 성분들의 추출이 가능했다고 보고되어 있다[16]. 또한, 가열 특성 및 마이크로파와 물질간의 상호 작용을 규명하기 위하여 많은 연구자들이 여러 종류의 에너지 손실 기구를 제시 설명하고 있다[17,18].

알루미나는 화학적 안정성, 고용점, 전기 절연성 및 높은 기계적 강도를 지니므로, 기능재료, 구조재료, 절연재료, 전자재료 등 많은

분야에 응용되고 있다. 최근까지 알루미나는 상업적으로 대량 생산이 가능한 Bayer법[19]으로 주로 제조되고 있는데, 이 공정의 순서를 보면 우선 주 원료인 bauxite를 분쇄하여 NaOH 용액과 분쇄 석회를 함께 섞어 약 200 °C에서 증기로 가열 처리해서 NaAlO₂를 생성시킨다. 생성된 NaAlO₂로부터 알루미나를 추출 여과해서 SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂ 등의 불순물을 제거하고 가수 분해시켜 Al(OH)₃로 침전 회수한 후 하소 처리하여 Na₂O가 0.5 wt % 정도 함유된 고순도의 알루미나를 얻는다. Na₂O를 적게 함유하는 99.9% 이상의 고순도 알루미나를 제조하기 위하여 변형 Bayer법, 열 분해법, 유기 금속의 가수 분해법, 에틸렌 클로로 하이드리드법, 수증 방전법 등이 이용되고 있다[20]. 한편, 알루미나의 함량이 적은 alunite, nepheline, sillimanite, andalusite, kaolin, mica 등과 같은 non-bauxite로부터 상업적으로 알루미나를 추출하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있는데[21], Bayer법에 non-bauxite를 분쇄 열처리하여 산 처리하는 공정을 도입한 산 처리 침전법이 알루미나를 효과적으로 추출한다고 보고되어 있다[22].

따라서, 본 연구에서는 국내에서는 bauxite의 산출이 전혀 없기 때문에 국내 자원 활용의 차원에서 경남 하동에서 풍부한 카올린으로부터 산 처리 침전법을 이용하여 고순도 알루미나 분말을 추출하는 공정에서 추출 수율을 높이기 위하여 마이크로파 에너지의 적용 가능성을 검토하였다. 또한, 마이크로파 열원을 이용한 산 처리 추출 공정에서 반응온도, 반응시간, 황산 수용액의 농도 등 반응조건들의 변화에 따른 알루미나의 추출량을 재래식 열원을 이용

[†] 주 저자 (e-mail : hcpark2@hyowon.pusan.ac.kr)

Table 1. Chemical Composition of Kaolin Sample

| Constituents | wt % |
|--------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 45.00 |
| Al ₂ O ₃ | 38.50 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.98 |
| CaO | 0.49 |
| Na ₂ O | 0.48 |
| Ig. Loss | 13.78 |

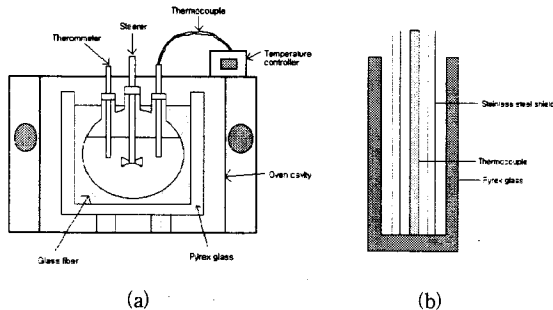


Figure 1. Schematic representation of (a) a microwave extraction system and (b) a shielded thermocouple.

했을 때의 추출량과 비교 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시료 제조

본 실험에서는 경남 하동산의 halloysite질 백색 카올린을 수화 황산 알루미늄을 얻기 위한 초기 시료로 사용하였다. 사용된 카올린의 화학분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 이 시료를 건식 분쇄하여 200 mesh 통과분을 건조시킨 후, 산 처리에 따른 Al³⁺ 이온의 용출을 극대화하기 위하여 전기로에서 800 °C, 3시간 동안 하소시켰다. 하소하는 이유는 카올린의 주성분인 halloysite가 약 600 °C에서 활성화되기 시작하여 meta-halloysite로 전이되고 약 800 °C에서는 γ-Al₂O₃로 전이가 일어나서 산에 대한 Al 이온의 용출이 용이하기 때문이다.

2.2. 마이크로파 추출장치

본 실험에서는 마이크로파 추출 장치로서 주파수 2.45 GHz, 출력 700 W인 가정용 전자 레인지 (LG Electronic Co.)의 마그네트론 2개를 Figure 1(a)와 같이 부착 개조하여 사용하였다. 온도제어기 (Hanyoung MX-9)를 전자 레인지의 마그네트론 파워 릴레이에 접속하여 On-Off 방식으로 반응실내의 온도를 자동 제어하였다. 반복된 실험을 해 보면 전자 레인지의 중앙이 전자기장이 최대인 것을 알 수 있었으므로, 공급된 마이크로파로 반응물을 효율적으로 가열하기 위하여 Figure 1과 같이 반응 용기인 삼구 플라스크를 유리 섬유로 단열시킨 후, 오븐의 중앙에 위치하도록 하고, 바닥에 저온용 알루미늄 단열재를 설치하였다. 반응물의 온도를 측정하기 위하여 전자 레인지 용기의 뒷면에 지름 1 cm의 구멍을 뚫어 K형 열전대가 들어갈 수 있도록 하였다. 온도 측정시 마이크로파의 간섭을 배제하기 위하여 Figure 1(b)와 같이 스테인레스강으로 차폐된 K형 열전대를 사용하였고, 액상인 반응물로부터 K형 열전대를 보호하기 위하여 5 mm의 pyrex관으로 봉하였다.

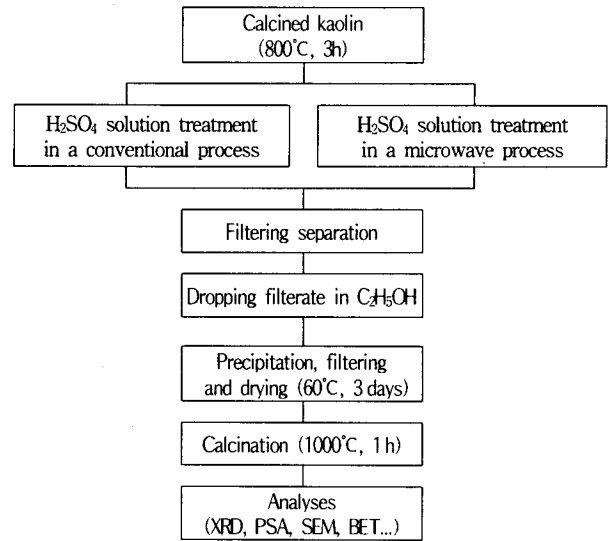


Figure 2. Flow chart for the preparation of alumina powder from kaolin.

2.3. 추출방법

Figure 2의 공정 흐름도와 같이 9 g의 하소된 카올린 분말과 0.5 ~ 3 M 농도의 황산 수용액 300 mL를 삼구 플라스크 속에 투입하여 반응온도가 70~90 °C, 반응시간이 20~240분의 반응조건에서 산 처리하였다. 산 처리된 용액은 여과하여 Al³⁺과 SO₄²⁻ 이온들을 함유한 여과액과 불용성 실리카가 주성분인 잔사로 분리하였다. 분리된 여과액은 침전제인 900 mL의 에탄올에 5 mL/min의 속도로 적하하여 겔상으로 침전시킨 후, 실온에서 24시간 동안 유지하여 침전물을 얻었다. 침전물에 잔존하는 황산을 제거하기 위하여 수차례에 걸쳐서 에탄올로 세척한 후, 세척된 침전물을 60 °C에서 3일 동안 건조시켰다. 세척 건조된 침전물은 수화 황산 알루미늄 Al₂(SO₄)₃ · 17H₂O의 결정상으로 존재하였다. 각 공정에서 반응조건의 변화에 따른 알루미늄의 추출율은 일정량의 카올린에 함유된 알루미늄의 중량 대 산 처리를 통해 얻은 추출 합성된 침전물을 1000 °C, 1시간 동안 하소하여 얻은 시료의 중량 비로 계산하였다.

2.4. 측정장치

추출 합성된 침전물의 상분석을 하기 위해서 X-선 회절장치 (D/MAX-2400, Rigaku, Japan)를 사용하였으며, 측정 조건은 Ni-filtered CuK_α, 35 kV-25 mA, 4°/min의 주사 속도로 하였다. 시료의 화학성분 분석은 ICP 원자 방출 분광계 (ICP-IRIS, Thermo Jarrel Ash, U.S.A.)를 사용하였다. 수화 황산 알루미늄의 열분해와 이에 따른 중량 감소를 측정하기 위해서 TG-DTA (SSC-5200, Seiko, Japan)를 사용하였는데 승온 속도는 10 °C/min로 하였다. 침전물을 하소하여 얻은 시료의 비표면적, 입자의 크기 및 입자의 분포를 관찰하기 위하여 각각 BET법 (Quantasorb-1, Quantachrome Co., U.S.A.) 및 PSA법 (SALD-2001, Shimadzu, Japan)을 사용하였다. 시료들의 미세구조는 주사형 전자 현미경 (S-4200, Hitachi Co., Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응시간의 영향

Table 2에 1 M, 90 °C 조건의 마이크로파 공정과 1 M, 80 °C

Table 2. The Extraction Rates of the Alumina Recovered from Kaolin under the Conventional (1 M H₂SO₄, 80 °C) Process and the Microwave (1 M H₂SO₄, 90 °C) Process

| Reaction time (min) | Extraction rate (wt %) | |
|---------------------|------------------------|-----------|
| | Conventional | Microwave |
| 20 | - | 52.7 |
| 40 | - | 83.5 |
| 60 | 31.0 | 99.9 |
| 80 | - | 79.9 |
| 120 | 67.8 | - |
| 180 | 72.8 | - |
| 240 | 58.4 | - |

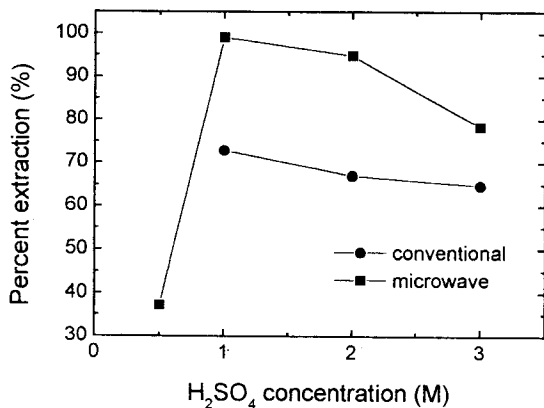


Figure 3. The extraction rates of the alumina received from kaolin under the conventional (80 °C, 180 min) process and microwave (90 °C, 60 min) process for various H₂SO₄ concentrations.

조건의 재래식 열공정에서 반응시간의 변화에 따른 알루미늄의 추출을 변화를 나타내었다. 재래식 열공정에서는 60분에서 180분까지는 반응시간이 증가함에 따라 알루미늄의 추출율이 최대값인 72.8%까지 증가하다가 180분 이후에는 감소하는 경향을 보였다. 마이크로파 공정에서는 20분에서 60분까지는 반응시간이 증가함에 따라 추출율이 최대값인 99.9%까지 증가하다가 60분 이후에는 감소하는 경향을 보였다. 마이크로파 공정은 재래식 열공정에 비하여 짧은 반응시간 동안에 상대적으로 극대화된 추출효과가 있음을 알 수 있었다. 반응 용액에 존재하는 물분자는 마이크로파 장내에서 분극화되어 급격한 정렬을 반복함으로써 내부 가열 및 기계적 교란현상이 발생된다. 따라서, 집중적인 내부 가열과 연속적인 기계적 교란 현상이 하소된 카올린 분말 입자의 표면을 연속적으로 파괴시켜 산이 공격할 수 있는 새로운 표면을 연속적으로 제공하여 하소된 카올린으로부터 Al³⁺ 이온의 용출을 용이하게 해주기 때문에 마이크로파 공정의 짧은 반응시간에도 불구하고 극대화된 추출율을 얻을 수 있었다고 사료된다. 한편, 두 공정에서 모두 반응시간이 증가할수록 알루미늄의 추출율이 증가하다가 감소하는 경향은 반응시간이 길어짐에 따라 황산 수용액의 증발이 많아지는 요인과 이로 인한 황산의 산화작용에 기인된다고 사료된다[23].

3.2. 산 농도의 영향

Figure 3은 90 °C, 60분 조건의 마이크로파와 80 °C, 180분 조건

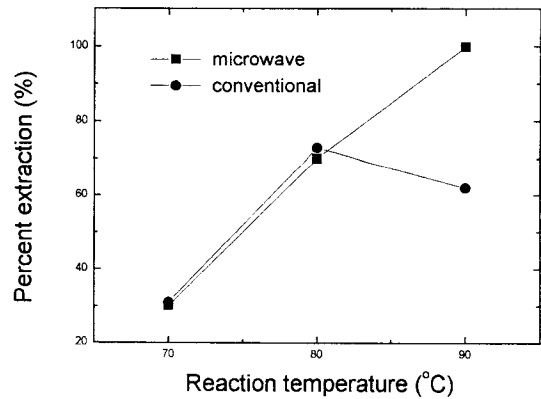
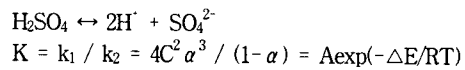


Figure 4. The extraction rates of the alumina received from kaolin under the conventional (1 M, 180 min) process and microwave (1 M, 60 min) process for various H₂SO₄ concentrations.

의 재래식 열공정에서 황산 수용액 농도의 변화에 따른 알루미늄의 추출을 변화를 나타낸다. 두 공정에서 모두 황산 수용액의 농도가 증가할수록 알루미늄의 추출율이 감소하는 경향을 보이고 있으나, 추출율에 있어서는 마이크로파 공정이 재래식 열공정에 비하여 상대적으로 극대화된 추출율을 나타내었다. 황산 수용액의 농도가 증가할수록 추출율이 감소하는 경향은 주어진 반응 온도에서 농도의 증가에 따라 황산의 산화작용이 강하게 일어나므로 시료 내의 Al이 Al₂O₃로 되려는 자기부동화 현상[23]이 발생되어 용해도를 저하시키기 때문에 알루미늄의 추출율이 저하된다고 사료된다.

3.3. 반응온도의 영향

Figure 4는 1 M, 60분 조건의 마이크로파와 1 M, 180분 조건의 재래식 열공정에서 반응온도의 변화에 대한 알루미늄의 추출을 변화를 나타낸다. 산이 가열되면 Arrhenius 해리 이론에 따라



여기서 k₁은 정반응 속도상수, k₂는 역반응 속도상수, C는 농도, K는 평형상수, α는 해리도, A는 상수, ΔE는 반응 활성화 에너지, R은 기체상수, T는 절대온도이다. 상기에 주어진 식으로부터 반응온도가 상승할수록 산의 해리도가 급격히 증가하여 산 분해력이 증가되므로, 반응온도가 상승할수록 추출율이 급격히 증가됨을 알 수 있다. 그러나, 주어진 Figure 4의 재래식 열공정에서는 반응온도가 상승할수록 추출율은 증가하다가, 90 °C에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이 경향은 다른 논문[23]과 잘 일치하며, 반응온도가 증가할 때 황산의 해리도는 커져서 시료로부터 Al³⁺ 이온의 추출량이 증가하다가, 90 °C에서는 온도의 상승에 따른 황산의 해리도는 증가하나 발생기 산소의 발생으로 인한 황산의 강한 산화작용으로 인해 시료 내의 Al이 Al₂O₃로 되려는 자기부동화 현상이 일어나서 용해도가 저하되므로 알루미늄의 추출율이 감소되는 것으로 사료된다. 한편, 마이크로파 공정에서는 반응온도가 상승할수록 추출율은 계속 증가하여 90 °C에서 99.9%의 최대 추출율을 나타내었다. 이는 여러 논문[15]에 보고된 바와 같이 마이크로파가 반응 활성화 에너지를 낮추어 재래식 열공정에 비하여 황산의 해리도를 증가시키거나 또는 반응온도의 상승에 의해 발생하는 자기부동화 현상을 억제하여 용해도의 저하를 방지함으로써 반응온도가 증가하여도 추출율은 계속 증가된다고 사료된다.

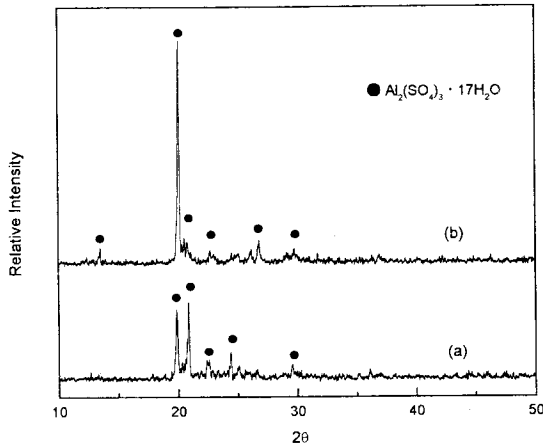


Figure 5. The XRD patterns of the precipitates synthesized under (a) the conventional process and (b) the microwave process.

3.4. 추출 합성된 침전물의 특성

하소된 카올린으로부터 알루미늄을 추출하기 위한 최적의 반응 조건은 재래식 열공정에서는 80 °C, 1 M 및 180분이었고, 마이크로파 공정에서는 90 °C, 1 M 및 60분이었다. 최대 추출율을 나타내는 반응 조건에서 마이크로파와 재래식 열공정으로부터 추출 합성된 침전물의 시료들에 대한 X선 회절 패턴을 Figure 5에 나타내었고, SEM을 통하여 관찰한 미세사진을 Figure 6에 나타내었다. Figure 5의 X선 회절 데이터를 JCPDS 카드와 비교했을 때, 두 공정에서 추출 합성된 시료들 모두가 수화 황산 알루미늄인 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ 이었다. 결정수의 존재를 확인하기 위하여, DTA를 이용한 열분석을 했을 때, 두 공정에서 추출 합성된 시료들 모두 결정수의 탈리에 기인한 80~160 °C 범위에서 완만한 흡열피크가 확인되었다. Figure 5의 X선 회절 피크의 상대적 세기를 비교하여 보면, 마이크로파 공정법에 의해 합성된 시료의 회절 피크가 재래식 열공정법에 의해 합성된 시료의 회절 피크보다 상대적으로 매우 크다. 이는 마이크로파 공정에서 추출 합성된 시료가 재래식 열공정에서 추출 합성된 시료에 비하여 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ 결정립의 성장이 잘 진행되었음을 의미한다. 또한, Figure 6의 시료들의 SEM 사진을 비교해보면, 재래식 열공정의 시료는 1~3 μm 크기의 능면체 (rhombohedral)형의 결정으로 성장되었고, 마이크로파 공정의 시료는 결정립의 성장이 매우 빨라서 거대 크기의 판상으로 이루어진 층상구조로 성장되었음을 알 수 있었다. 이 결과는 X선 회절 결과와 매우 잘 일치한다고 볼 수 있다. 재래식 열공정에 비하여 마이크로파 공정에서 생성된 여과액에는 높은 농도의 Al^{3+} 이온이 존재하고, 존재하는 불순물의 함량이 다르고, 반응공정의 차이에 따라 pH의 값이 다르다. 따라서, 여과액이 에탄올에 적하하여 침전될 때 상기의 조건들이 수화 황산 알루미늄의 핵 형성 및 결정립 성장에 영향을 미쳐서 마이크로파 공정의 시료는 높은 X선 회절 강도 및 판상으로 이루어진 층상구조의 특성을 가질 수 있었다고 추측할 수 있지만, 정확한 해석을 얻기 위하여 체계적인 연구가 요구되어진다[24].

3.5. 하소된 침전물의 특성

마이크로파와 재래식 열공정에서 추출 합성된 침전물을 1000 °C, 1시간 동안 하소한 시료들에 대한 X선 회절 패턴을 Figure 7에 나타내었고, SEM을 통하여 관찰한 미세사진은 Figure 8에 나타내었다. 두 공정의 시료들 모두 $\gamma-Al_2O_3$ 이었고, 구형으로 응집된 분말

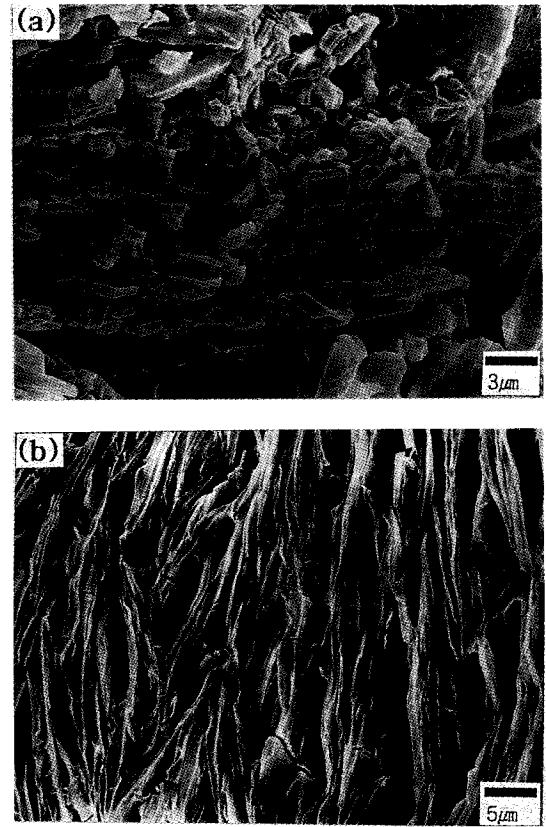


Figure 6. SEM pictures of the precipitates synthesized under (a) the conventional process and (b) the microwave process.

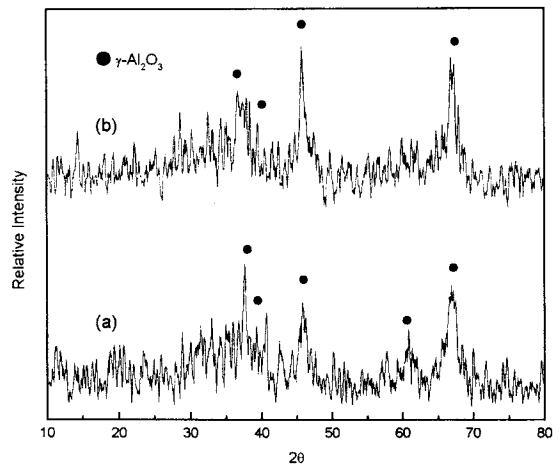


Figure 7. The XRD patterns of the calcined powders of (a) the conventionally and (b) the microwave treated samples.

상으로 존재하였다. 마이크로파와 재래식 열공정의 시료들의 비표면적은 각각 113.5 m²/g과 106.6 m²/g이었고, 입자의 평균 입경은 각각 46.5 μm와 26.3 μm이었다. 재래식 열공정에 비하여 마이크로파 공정 시료의 비표면적과 평균 입경이 상대적으로 큰 이유는 하소하기 이전의 상태인 수화 황산 알루미늄이 거대 크기의 판상으로 이루어진 층상구조로 존재하고, 많은 기공을 함유하였기 때문이라 사료된다.

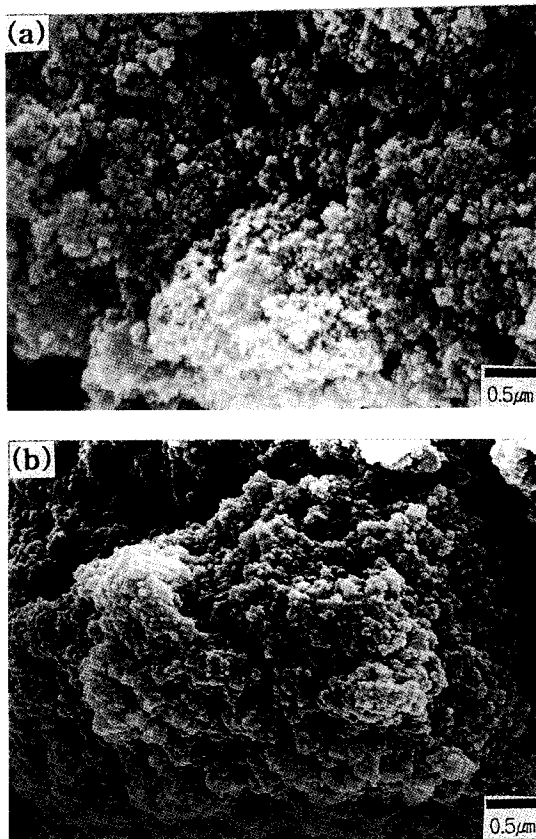


Figure 8. SEM pictures of the calcined powders of (a) the conventionally and (b) the microwave treated samples.

4. 결 론

하소된 카올린으로부터 알루미늄을 추출하기 위한 최적 조건은 재래식 열공정에서는 80 °C, 1 M 및 180분이었고, 마이크로파 공정에서는 90 °C, 1 M 및 60분이었다. 또한, 알루미늄의 최대 추출율은 재래식 열공정에서는 72.8%, 마이크로파 공정에서는 99.9%이었다. 마이크로파 공정에서 짧은 반응시간에도 불구하고 극대화된 알루미늄의 추출이 가능한 것은 마이크로파에 의해 발생하는 집중적인 내부 가열과 연속적인 기계적 교란 현상이 하소된 카올린 분말 입자의 표면을 집중적으로 파괴시켜 산이 공격할 수 있는 새로운 표면을 연속적으로 제공하여 Al³⁺ 이온의 용출을 용이하게 해주었기 때문이라고 사료된다.

참 고 문 헌

1. W. H. Sutton, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 376(1989).
2. W. H. Sutton, *Ceram. Trans.*, **59**, 3(1995).
3. I. J. Chabinsky, *MRS Symp. Proc.*, **124**, 17(1988).
4. B. Krieger, *MRS Symp. Proc.*, **347**, 57(1994).
5. S. J. Oda, *MRS Proc.*, **347**, 371(1994).
6. E. R. Peterson, *MRS Symp. Proc.*, **347**, 697(1994).
7. J. Herz, J. Chang, and M. Brodwin, *MRS Symp. Proc.*, **347**, 711(1994).
8. A. Arafat, J. C. Jansen, A. R. Ebaid, and H. van Beckum, *Zeolites*, **13**, 162(1993).
9. H. M. Kingston and L. B. Jassie, *Anal. Chem.*, **58**, 2534(1986).
10. M. J. Kennedy, *Ceram. Trans.*, **59**, 43(1995).
11. S. S. Park and T. T. Meek, *J. Mater. Sci.*, **26**, 6309(1991).
12. J. G. P. Binner, P. A. Davis, T. E. Cross, and J. A. Fernie, *Ceram. Trans.*, **59**, 335(1995).
13. Z. Fathi, D. C. Folz, D. E. Clark, and R. Hutcheon, *Ceram. Trans.*, **36**, 333(1993).
14. S. A. Nightingale, H. K. Wormer, and D. P. Dunne, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 394(1997).
15. M. A. Janney, H. D. Kimrey, W. R. Allen, and J. O. Kiggans, *J. Mater. Sci.*, **32**, 1347(1997).
16. L. B. Fischer, *Anal. Chem.*, **58**, 261(1986).
17. J. Jacob, L. H. L. Chia, and F. Y. C. Boey, *J. Mater. Sci.*, **30**, 5321(1995).
18. J. D. Karz and R. D. Blake, *Ceram. Trans.*, **21**, 95(1991).
19. M. Madono, R. P. Racher, and M. K. Kunka, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **76**, 66(1997).
20. L. D. Hart, "Alumina Chemicals," p. 75, Am. Ceram. Soc. Inc., OH(1990).
21. H. M. Juarez et al., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **76**, 55(1997).
22. H. K. Kang, K. H. Kim, and H. C. Park, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 425(1995).
23. 백용혁, 이종근, *요업학회지*, **19**, 157(1982).
24. E. Kato, K. Daimon, and M. Nanbu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 436(1981).