

A study on the environment of waste shell and its recycling method

In-Gon Lee

Department of Earth System and Environmental Science, Chonnam University, Kwangju 500-757, Korea
(Received February 25, 2000)

Abstract This study was investigated the environment of waste shells such as oyster, cockle and paphia on southern shore in Korea and established the recycling method to prevent the environmental pollution, etc. The waste shells were reclaimed at public shore illegally or leaved on the surroundings of shore. The origin mechanism, XRD and TG-DTA analyses were performed to effective recycling of waste shells, and the optimal recycling method was preparation of the calcium carbonate. In this work, calcium carbonate and lime fertilizer of granular shape were prepared using the waste shell.

패각의 부존환경 및 재활용에 관한 연구

이인곤

전남대학교 지구환경과학과, 광주, 500-757

(2000년 2월 25일 접수)

요약 본 연구에서는 남해안 일대의 굴, 고막, 바지락 패각에 대한 부존환경을 조사하였으며 그리고 부존환경 개선, 환경오염 방지 등을 위한 패각의 재활용 방안을 확립하였다. 패각의 부존환경은 공유수면의 불법매립 또는 연안지역에 야적·방치된 상태였다. 부존패각의 효율적인 재활용을 위하여 패각의 성인 메카니즘 그리고 XRD, TG-DTA 분석을 행한 결과, 탄산칼슘으로의 제조가 최적임을 알았다. 본 연구에서는 부존패각을 탄산칼슘과 과립형의 폐화석비료로 재활용하였다.

1. 서론

우리나라의 남해안에는 청정해역, 갯벌지역과 같은 천연의 보고를 갖고 있으며 여기에서 양식하고 있는 굴, 고막 및 바지락 등은 수산업분야의 소득창출에 크게 기여하고 있다. 그러나 이들 양식업에 따른 수익성 창출의 이면에는 각종의 패각이 폐기물로서 대량 발생되고 있지만 적정처리 되지 않고 있어 그 부존량은 수십만톤에 이르고 있다. 패류로부터의 패각은 굴, 고막의 경우 양식지역에서 대량 발생하는 반면에 바지락은 거의 식탁으로 직접 유통된 뒤 일반 쓰레기로 배출되는 실정이었다. 굴, 고막패각의 처리상태는 대부분이 연안 및 해안지역에 불법매립 또는 야적 방치되고 있으며 일부의 패각만이 재활용되고 있다. 패각의 재활용에 있어서, 처음에는 방치상태에서 특정지역에 제방을 만든 뒤 매립하는 방법을 선택하였다. 그러나 이러한 처리방법은 매립지 확보, 호안시설 등의 문제점이 야기되어 그 한계성을 나타내었다. 그 후에는 패각을 400~500°C에서 가열과정을 거친 뒤 분쇄하여 석회(폐화석)비료

로 재활용하는 것이 시도되었다. 그러나 비료 제조업체의 대부분이 영세성을 벗어나지 못하고 있으며 더욱이 인건비, 운영비 등의 상승에 비교하여 비료의 부가가치도가 낮기 때문에 운영상의 어려움이 많아 폐업이 늘고 있는 실정이다. 1980년대에 들어와서는 패각을 1000~2000°C 온도영역에서 소성하여 산화칼슘(생석회)의 제조[1-3]를 시도하는 재활용 연구가 이루어졌으나 이에 대한 현장적용은 되지 못하였다. 근년에 와서는 패각을 소성공정, 수화공정, 탄산화 반응공정 등에 의한 고부가가치의 탄산칼슘 제조[4-7]와 같은 재활용 연구가 진행되면서 이에 따른 신규사업이 이루어지고 있다. 그러나 이들 연구결과를 토대로 한 현장점목 과정에서 공정상의 문제점이 야기되고 있어 아직 제품의 양산체제는 이루어지지 않고 있다. 패각 재활용에 있어서는 패각의 발생상태 및 부존상태가 매우 중요하며 특히 전처리공정에 해당하는 부착물(모래, 뽕 등) 제거과정은 최종제품의 품질을 크게 좌우하기 때문에 이에 대한 기술개발이 우선적으로 확보되어야 한다. 그러나 이들 탄산칼슘 제조업체에서는 전처리공정의 중요성을 인식하지 못하고 사

업화 한 관계로 제품의 상품성에 큰 어려움을 겪고 있는 실정이다. 국외에 있어서, 일본의 경우는 석회비료, 사료 그리고 최근에 들어 탄산칼슘의 제조를 시도[8-11]하고 있지만 아직 시판단계에는 못미치고 있다. 그외 호주, 뉴질랜드, 중국 등지에서는 패각을 대부분 해안지역에 매립 또는 야적 방치하고 있는 상태이었다. 이상에서와 같이 각 나라에서 발생되고 있는 각종 패각의 부존환경은 연안 및 해양 오염을 가중시키고 있는 상태였지만, 해결대책의 일환으로 재활용의 시도가 활발한 나라는 한국과 일본이다. 그러나 이에 대한 연구보고는 특허출원이 대부분이고 학술지의 논문발표는 거의 없다. 이와 같은 이유는 그동안 패각자원에 대한 학술적인 인식이 낮았기 때문이라고 생각된다. 현재까지의 패각 재활용과정을 살펴보면 석회(폐화석)비료, 사료, 산화칼슘 그리고 탄산칼슘으로 이어지는 것으로 나타났다. 여기서 패각의 대량적인 적정처리가 가능하고 또 재활용한 제품이 폭넓게 활용되면서 고부가가치를 창출시킬 수 있는 것은 탄산칼슘의 고순도화 및 석회(폐화석)비료의 과립형화가 최적의 활용방안일 것으로 판단된다. 이에 대응하기 위해서는 패각으로부터 고순도 탄산칼슘의 제조 그리고 각 공정에서 배출되는 부산물을 이용한 과립형 폐화석비료의 제조에 필요한 관련기술의 개발이 시급하다고 본다. 고순도 탄산칼슘의 용도는 시약용, 의약용, 전자재료용, 식품첨가제용 등으로 폭넓게 활용되지만 거의 수입에 의존하고 있는 실정이다. 한편 과립형 폐화석비료는 농업용, 임업용, 정원용 등으로 활용될 수 있는 환경친화적인 제품이다.

따라서 본 연구에서는 청정해역 보전, 연안환경 보전, 패류 양식업의 활성화, 수입대체효과, 관련업체의 경쟁력향상 등에 미치는 파급효과를 감안하여, 남해안 일대의 패각 부존환경을 조사하고 그리고 패각의 성인 메카니즘 검토 등을 통하여 부존 패각자원에 대한 효율적인 재활용 방안을 확립하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 남해안 일대의 연안지역, 패류 양식장, 가공공장 등을 직접 답사하는 방법을 통하여 각종 패각의 발생 및 부존환경을 조사하였다. 그리고 현장에서 채취한 패각을 수거한 뒤 그 부존상태에 따른 최적의 재활용 방안을 검토하였다. 패각에 대한 발생 및 부존환경은 현장관찰을 통해 조사하였고, 상분석은 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD), 열적성질은 시차 열분석(differential thermal analysis, DTA) 및 열중량측정(thermogravimetry, TG)을 이용하여 조사 분석하였다. 부존패각의 재활용에 있어서는 탄산가스 화합법에 의한 탄산칼슘 분말의 제조 그리고 사출성형의 방법을 이용하여 과립형 폐화석비료의 제조를 행하였다. 본

말의 입자크기는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 패각의 부존환경

전라남도와 경상남도의 고흥, 여수 및 통영지역의 청정해역에서는 수하식으로 굴을 양식하고 있으며 또 갯벌지역에서는 고막과 바지락의 양식이 활발히 이루어지고 있다. 이와 같이 패류 양식업에 따른 수익성 제고의 일면에는 폐기물로서의 패각이 주변 연안지역에 불법매립 또는 야적 방치되어 있는데 이는 굴의 경우 박신과정에서, 고막은 양식장에서의 자연 폐사 그리고 바지락은 가공공장에서 대량 발생되고 있기 때문이었다. 여기서의 부존패각은 그 일대의 지하수를 센물로 만들 뿐만아니라 연안의 어장축소, 해양오염 등의 문제점을 유발시키고 있었으며, 더욱이 이들 패각은 일반 폐기물로 분류되어 있어 양식어민이 직접 처리하여야 하나 매립지 확보, 호안시설, 수거와 운반비 등 처리비용의 과다로 적정처리 되지 않고 있기 때문에 앞으로의 패각 부존량은 증가 추세에 있는 것으로 나타났다. 따라서 청정해역의 보전, 환경오염 방지, 패류 양식업의 활성화 등의 측면에서도 패각의 부존환경은 시급히 개선되어야 하며, 이에 따른 해결대책은 패각의 재활용 방안이 최적일 것으

Table 1

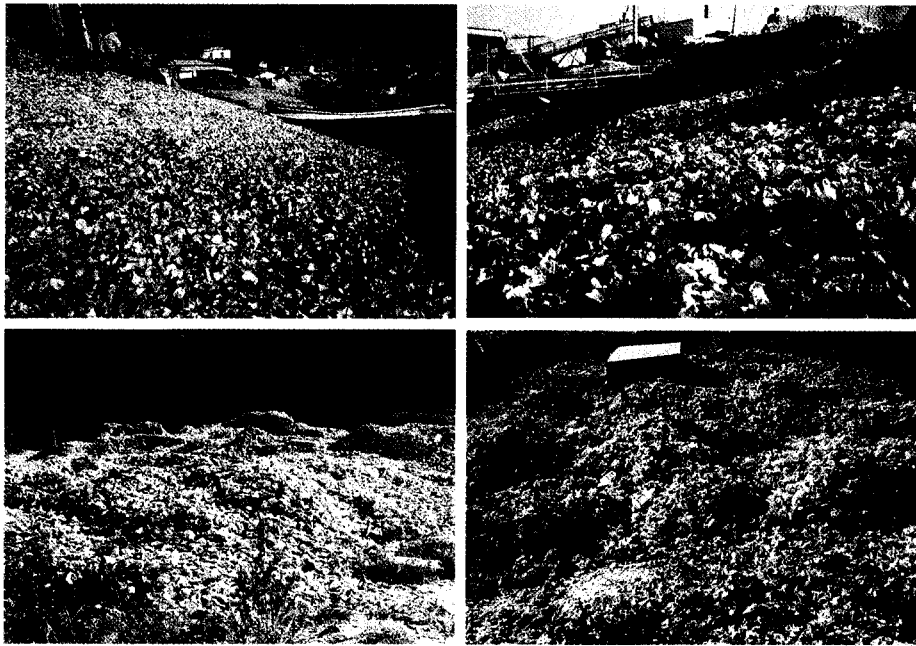
The area of waste shell products on southern shore.

Division	Kinds of waste shell	Area of products
Chonnam	Oyster	Koheung
	Cockle	Yosu
	Paphia	Kwangyang
Kyungnam	Oyster	Tongyoung
	Paphia	Samchonpo

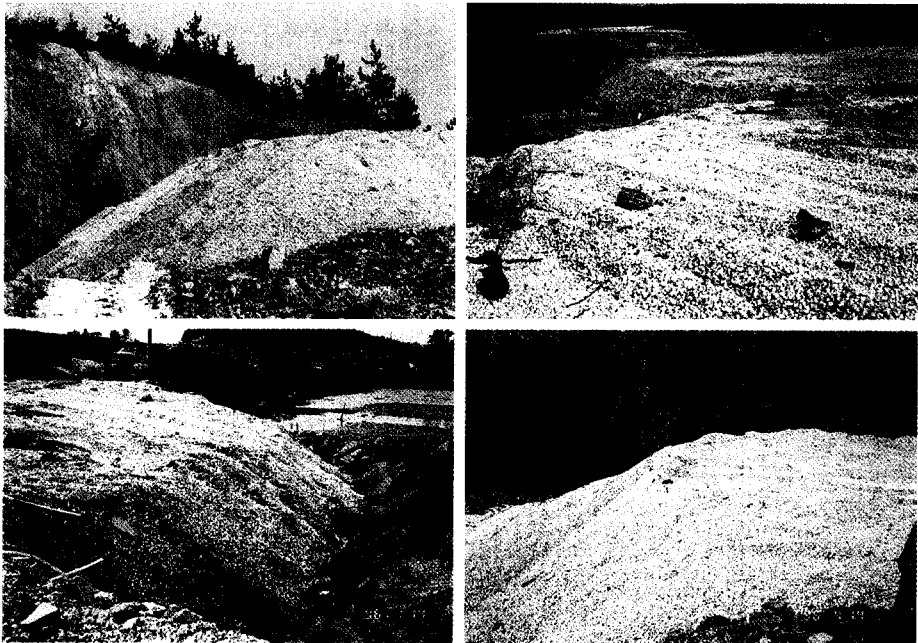
Table 2

The amount of products and deposits on the regional waste shells.

Division	Kinds of waste shell	products (ton/year)	deposits (ton)
Koheung	Oyster	51,300	120,000~150,000
	Cockle	5,500	15,000~20,000
Yosu	Oyster	30,000	40,000~60,000
	Cockle	21,000	90,000~110,000
Kwangyang	Paphia	3,000	15,000~25,000
Tongyoung	Oyster	150,000	400,000~450,000



(a)



(b)

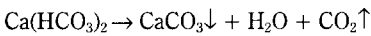
Fig. 1. Photographs of (a) oyster and (b) cockle shells reclaimed or leaved on the surroundings of shore.

로 판단되었다. Table 1에는 남해안 일대에 있어서 패각 발생의 주요지역을 나타낸 것이다. 그리고 이들 지역에서의 패각 발생량 및 부존량에 대해 추정 조사한 결과를 Table

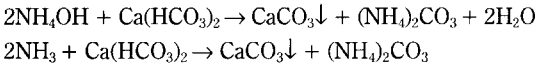
2에 나타내었다. Fig. 1은 연안지역, 공유수면의 불법매립 또는 야적 방치되어 있는 굴, 고막패각의 부존환경을 나타 낸 사진이다.

3.2. 패각의 성인 메카니즘

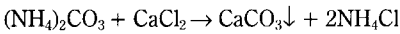
패각의 성인 메카니즘을 알 수 있다면 패각 재활용의 효율적인 방안이 제시될 수 있다. 패각은 진주층, 각질층, 각피층으로 이루어져 있으며, 여기서 진주층과 각피층은 유기질의 콘키올린(conchiolin)이 주성분이며 그리고 각질층은 무기질의 석회석(limestone)이 주성분인 것으로 알려져 있다[12]. 패각 성분의 대부분인 석회석은 탄산칼슘(CaCO₃)으로서, 이는 해수에 용해되어 있는 탄산수소칼슘[Ca(HCO₃)₂]이 온도가 상승함에 따라 탄산가스가 용출되면서 형성되는 무기적인 성인과 생물의 잔해가 직접 퇴적되어 형성되는 유기적인 성인으로 분류할 수 있다[13]. 즉, Ca²⁺, HCO₃⁻ 이온을 함유한 해수에서 CO₂가 제거됨으로서 CaCO₃가 침전한다.



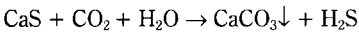
유기적인 성인에서는 박테리아에 의한 영향도 크다고 생각된다. 즉, 암모니아 박테리아의 경우



여기서의 탄산암모늄은 해수중의 칼슘 염류(CaCl₂)와 작용하여 CaCO₃가 생성된다.



그리고 황산염 박테리아는 다음과 같은 반응에 의해 CaCO₃가 생성된다.



패각의 성인 메카니즘은 무기질 성분인 CaCO₃의 격자간격과 거의 유사한 이온배열을 갖고 있는 유기질이 이온집단의 비특이적 흡착에 의해 패각의 핵(seed)을 형성시킨다고 본다. 따라서 굴, 고막 및 바지락은 각각의 세포에서 분비되는 유기질 응집체와 해수중에 용해되어 있는 Ca²⁺, HCO₃⁻ 이온과 결합하여 패각의 핵을 형성시키며 이것이 성장하여 이들 패각의 각피층을 이루고 나아가 각피층에 탄산칼슘이 침적되어 각질층을 이룬다고 생각된다. 여기서 각피층의 형성은 패류의 종류에 따라 고유의 극성을 갖고 있으며 이는 결과적으로 패각의 형태를 결정하는 것으로 추정된다. 그리고 패각의 발달과정은 진주층에서 나선계단상이 관찰되기 때문에 이는 나선성장(spiral growth)에 의한 것으로 판단된다. 한편 이들 패각의 껍데기를 보면 결을 나타내고 있는데 이것은 일정한 방위관계를 갖는 성장 즉, epitaxy 성장임을 알 수 있다. 이상과 같이 패각의 성인 메카니즘은 Fig. 2에서와 같이 초기과정에서는 세포에서 분비되는 유기질 응집체와 해수중의 Ca²⁺, HCO₃⁻ 이온과 결합하여 탄

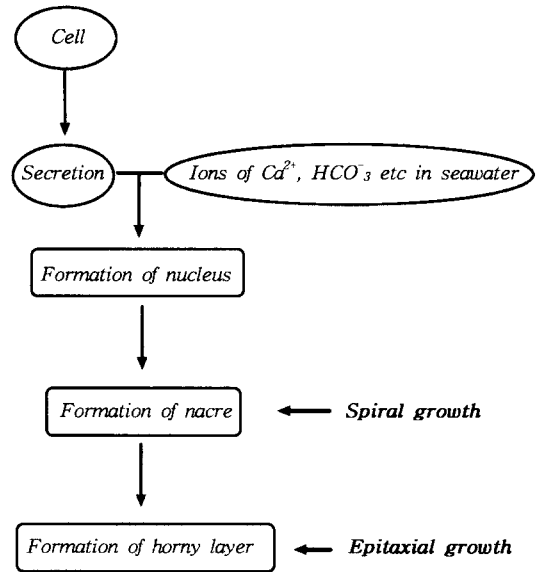


Fig. 2. The origin mechanism of shells such as oyster, cockle and paphia.

산칼슘의 핵이 형성되며 이들 핵은 생식환경조건에 따라 나선성장을 하면서 각피를 이루고 그리고 각피 위에 탄산칼슘의 과포화도 등에 의해 탄산칼슘의 침적(또는 석출)이 생기면서 단단한 각질층이 형성되며 이때 epitaxy적인 성장이 일어나 결모양을 이룬다고 생각된다. 한편 납해안 일대에 있어서 패류 양식지역에 따라 패각의 종류가 동일하지만 크기와 모양이 다소 다른 경우가 있다. 이와 같은 것은 패각의 발달과정에 영향을 미치는 양식지의 환경조건 즉, 해수의 온도, 탄산칼슘의 과포화도(탄산칼슘의 침적량), 파도의 세기 등이 다르기 때문이다. 패각의 모양에 있어서, 해수의 온도가 낮은 곳은 패각의 (110)면이 발달하는 반면에 온도가 높은 곳은 (010)면이 발달하는 경향이 있으며 그리고 파도가 센 양식지에서는 탄산칼슘의 침적속도에 비교하여 파도가 율속이 되므로 패각의 발달이 둔화되는 경향이 있다[12]. 이상과 같이 패각 성인 메카니즘의 규명 결과로부터 패류 양식에는 그 환경조건이 매우 중요하며 그리고 패각 재활용에는 고순도의 탄산칼슘을 추출해내는 것이 가장 효율적이라는 것을 알았다.

3.3. 패각의 재활용 방안

탄산칼슘(calcium carbonate, CaCO₃)의 결정상에는 calcite, aragonite 및 vaterite 상(phase)과 같은 3가지의 동질상이 존재한다. 각 지역별 부존패각에 대한 결정상을 조사하기 위하여 XRD 분석을 행하였다. 그 결과 Fig. 3에서와 같이 굴 패각은 여수와 통영의 경우 calcite 상으

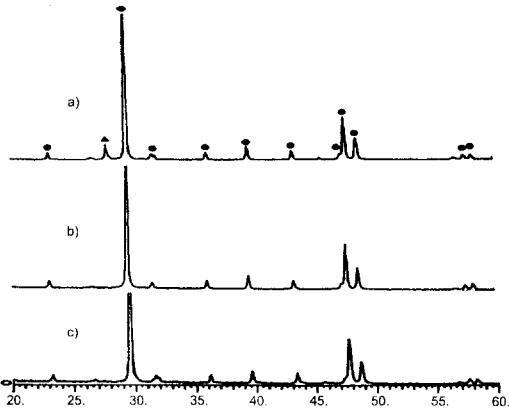


Fig. 3. XRD patterns of oyster shells obtained at (a) koheung, (b) yosu and (c) tongyoung, respectively (●: calcite, ▲: aragonite).

로 이루어져 있으나 고흥의 것은 calcite와 소량의 aragonite 상으로 구성되어 있는 경향이 있었다. 이와 같이 고흥의 굴 패각이 혼상을 이루고 있는 이유는 패각에 부착된 조개 때문이다. 고막과 바지락 패각은 발생지역에 관계없이 aragonite 상이 대부분이었으나 소량의 calcite 상을 혼재하고 있었다(Fig. 4). 이상과 같이 굴 패각은 주로 calcite 상 그리고 고막과 바지락 패각은 aragonite 상으로 구성되어 있음을 알았다. 각 지역별 부존패각에 대한 열적성질을 조사하기 위하여 DTA 분석을 행하였다. 그 결과 Fig. 5에서와 같이 굴 패각의 경우 807.1°C(고흥), 804.1°C(여수), 809.0°C(통영)에서 각각 분해하였다. 그리고 고막 패각은 806.1°C(고흥), 815.7°C(여수)이었으며, 바지락 패각은

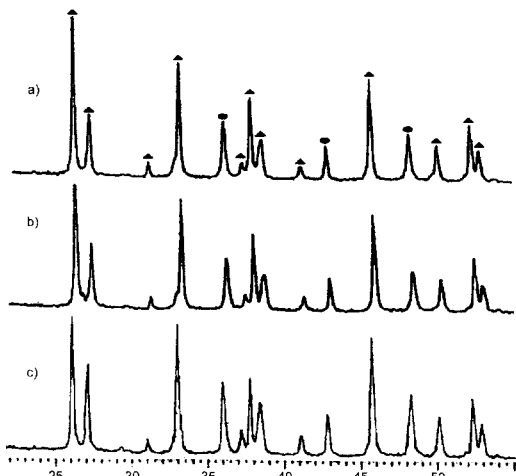


Fig. 4. XRD patterns of cockle (a-b) and paphia (c) shells obtained at (a) koheung, (b) yosu and (c) kwangyang, respectively (●: calcite, ▲: aragonite).

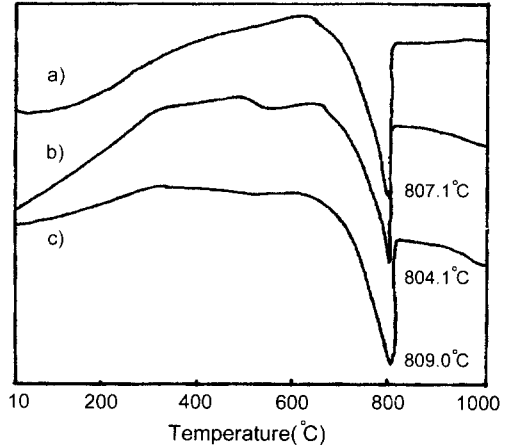


Fig. 5. DTA curves of oyster shells obtained at (a) koheung, (b) yosu and (c) tongyoung, respectively.

806.1°C(광양)에서 각각 분해하였다(Fig. 6). 한편 이들 패각에 있어서 구성화합물에 대한 함량을 조사하기 위하여 TG 분석을 행하고 그 결과를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 이들 패각에 있어서 유기질 : 무기질의 함량비는 굴; 3~5% : 95~97%, 고막; 2~4% : 96~97%, 바지락; 4% : 96% 이므로 패각은 대부분 무기질의 탄산칼슘으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 그리고 Table 3에서와 같이 탄산칼슘에 대한 산화칼슘 : 이산화탄소의 구성비는 굴; 51~54% : 44~43%, 고막; 54% : 42~43%, 바지락; 54% : 42%이었다. 이와 같은 구성비는 탄산칼슘의 이온조성인 산화칼슘; 56%, 이산화탄소; 44%의 값에 근접한 것이다. 따라서 굴, 고막 및 바지락 패각으로부터 고순도의 탄산칼

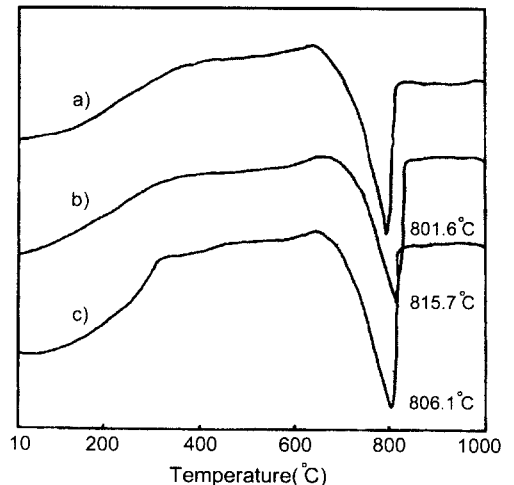


Fig. 6. DTA curves of cockle (a-b) and paphia (c) shells obtained at (a) koheung, (b) yosu and (c) kwangyang, respectively.

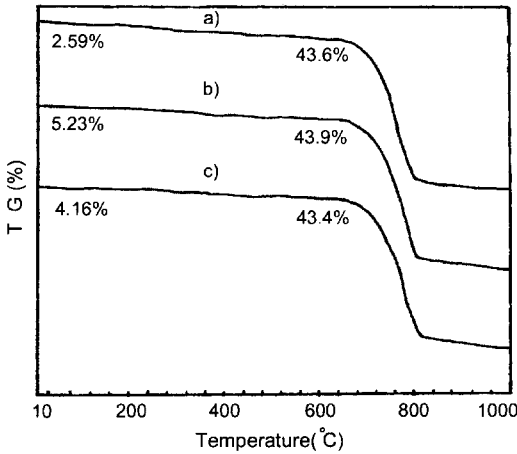


Fig. 7. TG curves of oyster shells obtained at (a) koheung, (b) yosu and (c) tongyoung, respectively.

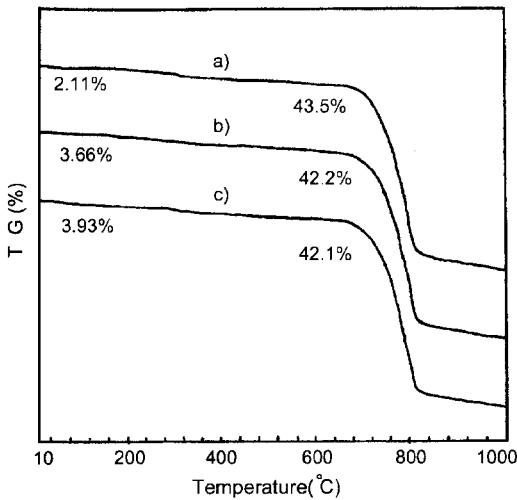


Fig. 8. TG curves of cockle (a-b) and paphia (c) shells obtained at (a) koheung, (b) yosu and (c) kwangyang, respectively.

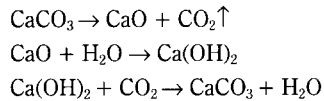
Table 3
The content of chemical composition on the regional waste shells.

Kinds of waste shell	Division	Organic compound (%)	Inorganic compound (%)	
			Calcium oxide	Carbon dioxide
Oyster	Koheung	2.59	53.81	43.6
	Yosu	5.23	50.87	43.9
	Tongyoung	4.16	52.44	43.4
Cockle	Koheung	2.11	54.39	43.5
	Yosu	3.66	54.14	42.2
Paphia	Kwangyang	3.93	53.97	42.1

습을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

3.4. 패각을 이용한 과립형 폐회석비료 및 탄산칼슘의 제조

일반적으로 패각의 발생 및 부존상태를 관찰해 보면 각 피층에 모래, 빨, 염분 등의 오염물이 부착되어 있다. 이와 같은 부착물은 지하수를 이용한 세척방법 등으로 깨끗이 제거하여야만 한다. 굴 패각의 경우에는 양식종패의 수하연을 제거하기 위하여 패각을 분쇄할 필요가 있다. 폐회석 비료의 제조에는 이상과 같은 전처리과정에서 발생되어 지는 부산물 즉, 미세한 패각 파쇄물, 모래 및 빨을 혼합시키며 이때의 혼합물은 비료 기준치에 따른 염분도 0.5% 이하로 하여야 한다. 그리고 사출성형 과정을 거친 뒤 건조하면 Fig. 9에서와 같은 과립형의 폐회석비료를 얻을 수 있다. 탄산칼슘의 제조에는 탄산가스화합법, 습식법 등이 있으나 본 연구에서는 탄산가스화합법에 의한 결과를 보고한다. 이 방법은 굴, 고막, 바지락 패각에 대한 XRD 및 TG-DTA의 분석결과를 토대로 한 것이다. 즉, 이들 패각은 약 900°C 부근에서 소성하면 최종생성물은 산화칼슘으로 되며 이 과정에서 배출되는 이산화탄소 가스는 산화칼슘을 수화하여 얻은 수산화칼슘 현탁액(석회유)과 직접 반응시켜 탄산칼슘을 얻는 것이다[14-15]. 반응식은 아래와 같다.



여기서 이산화탄소 가스와 석회유의 접촉방법, 반응온도, pH 등의 제조조건은 탄산칼슘의 입자크기 및 형상에 큰 영향을 미친다[16-19]. 본 연구에서는 탄산화 반응조의 하

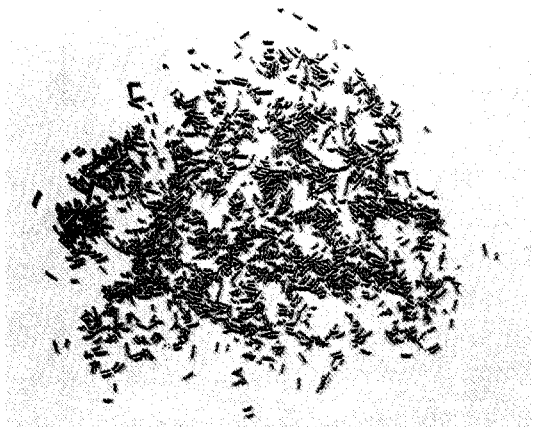


Fig. 9. Photograph of lime fertilizer with granular shape prepared using the oyster shells.

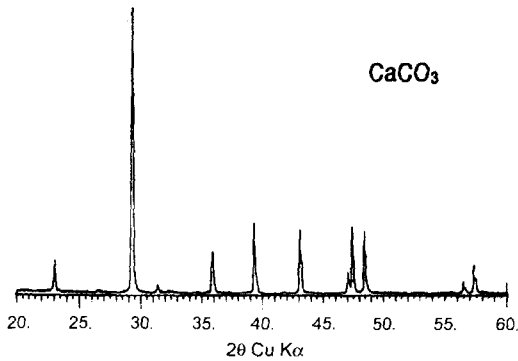


Fig. 10. XRD pattern of calcium carbonate powders prepared using the oyster shells.

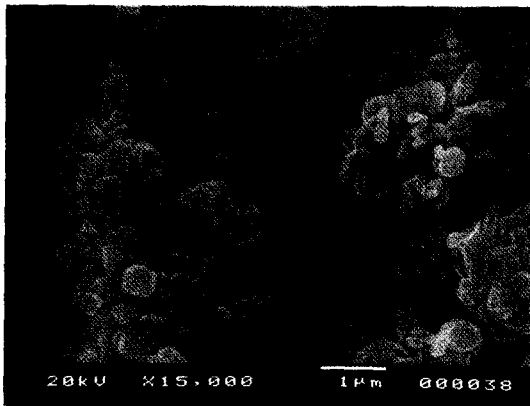


Fig. 11. SEM micrograph of calcium carbonate powders prepared using the oyster shells.

부에 이산화탄소 가스를 흡입시키면서, 석회유를 상부에서 분사하는 접촉방법을 채택하였다. 이때 반응온도는 5~10°C의 범위로 유지되도록 하였으며 그리고 현탁액의 pH가 7~8 범위로 되었을 때 탄산화반응을 종료한 뒤 이를 수세, 여과하고 건조시켰다. 그 결과 Fig. 10에서와 같은 calcite 상의 탄산칼슘 분말을 얻을 수 있었으며, 이 분말의 입자 크기는 1 μ m 부근이고 형상은 입방형에 가까운 것으로 관찰되었다(Fig. 11).

4. 결 론

본 연구에서는 남해안 일대의 연안지역, 패류 양식장, 가공공장 등을 직접 답사하여 굴, 고막, 바지락 폐각에 대한 부존환경을 조사한 뒤 그 문제점을 파악하였으며 그리고 해결대책의 일환으로 부존폐각에 대한 재활용 방안을 확립하였다. 즉, 폐각의 부존환경은 공유수면의 불법매립 또는

연안지역에 야적 방치된 상태이었으며 이로 인하여 지하수 오염, 연안의 어장축소, 해양오염 등과 같은 문제점을 수반하고 있는 실정이었다. 이들 폐각의 성인 메카니즘을 검토한 결과, 초기과정에서는 세포에서 분비되는 유기질 응집체와 해수중의 Ca^{2+} , HCO_3^- 이온과 결합하여 탄산칼슘의 핵이 형성되며 이들 핵은 생식환경조건에 따라 나선성장을 하면서 각피를 이루고, 그리고 각피 위에 탄산칼슘의 침적이 생기면서 단단한 각질층이 형성되는 것으로 사료되었다. 굴, 고막, 바지락 폐각은 95% 이상의 각질층으로 구성되어 있으며 그 성분은 탄산칼슘으로 이루어져 있음을 알았다. 따라서 부존폐각의 재활용은 부가가치가 높은 고순도의 탄산칼슘으로 추출하는 것이 가장 효율적이며, 재활용 과정에서 발생하는 모래, 뿔 등의 부산물은 과립형의 폐회석비료로 제조하는 것이 최적임을 알았다. 본 연구에서는 부존폐각을 이용하여 탄산가스화합법에 의한 탄산칼슘을 제조하였고 또한 부산물로부터 사출성형의 방법으로 과립형의 폐회석비료를 제조하였다.

참 고 문 헌

- [1] 양인석, 이용배, 대한민국 특허공개 제89-3624호 (1989).
- [2] 최경호, 대한민국 특허공개 제84-2756호 (1984).
- [3] 김 의, 대한민국 특허공개 제88-1529호 (1988).
- [4] A. Tokuyama, H. Shimabukuro and E. Higa, Gypsum and Lime 7 (1978) 155.
- [5] 홍가희, 대한민국 특허공개 제90-6237호 (1990).
- [6] 서상기, 대한민국 특허공개 제95-2919호 (1995).
- [7] 김판재, 김우순. 대한민국 특허등록 제148886호 (1998).
- [8] Y. Arai and T. Yasue, Gypsum and Lime 15 (1980) 169.
- [9] H. Yamada and N. Hara, Gypsum and Lime 3 (1985) 194.
- [10] H. Yamada and N. Hara, Gypsum and Lime 130 (1985) 196.
- [11] H. Yamada and N. Hara, Gypsum and Lime 221 (1986) 203.
- [12] K. Wada, J. Crystal Growth. Jpn 12 (1985) 57.
- [13] 대한광업진흥공사, 광진 제94-6호 (1994) 5.
- [14] 안지환, 박찬훈, 김정효, 이종국, 김 환, 한국요업학회지 33 (1996) 1276.
- [15] 유규제, 대한민국 특허공개 제93-9925호 (1993).
- [16] S.R. Kamhi, Crystallography 16 (1963) 770.
- [17] T. Yamaguchi and K. Murakawa, Material 30 (1981) 6.
- [18] Y. Kojima, A. Sadotomo, T. Yasue and Y. Arai, J. Ceram. Soc. Jpn 100 (1992) 1145.
- [19] Y. Kojima, N. Endo, T. Yasue and Y. Arai, J. Ceram. Soc. Jpn 103 (1995) 1282.