

## A study on the preparation of phosphatic calcium compounds using the shell resources

In-Gon Lee and Pan-Chae Kim\*

Department of Earth System and Environmental Science, Chonnam University, Kwangju 500-757, Korea

\*Advanced Materials Engineering Division, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received February 25, 2000)

**Abstract** The phosphatic calcium compounds such as calcium hydrogen phosphate, bone ash, hydroxyapatite and tricalcium phosphate were prepared using the high purity calcium hydroxide and calcium carbonate obtained from shell resources. Calcium hydrogen phosphate had been prepared using the high purity calcium hydroxide and phosphoric acid solution. Using the calcium hydrogen phosphate as a starting materials, bone ash have been prepared by solid state reaction method and hydroxyapatite could be obtained by hydrothermal treatment method, respectively. The tricalcium phosphate was prepared by the solid state reaction of a stoichiometric mixture of bone ash and high purity calcium carbonate. In this paper, the optimal preparation process and conditions of phosphatic calcium compounds were established.

## 패각을 이용한 인산칼슘계 화합물의 제조에 관한 연구

이인곤, 김판채\*

전남대학교 지구환경과학과, 광주, 500-757

\*동신대학교 신소재공학부, 나주, 520-714

(2000년 2월 25일 접수)

**요 약** 패각으로부터 얻어지는 고순도의 소석회와 탄산칼슘을 이용하여 인산1수소칼슘, 수산화아파타이트, 골회 및 인산3칼슘과 같은 인산칼슘계 화합물을 제조하였다. 인산1수소칼슘은 고순도의 소석회와 인산용액을 이용하여 제조하였으며, 그리고 인산1수소칼슘을 출발원료로 하여 고상반응법에 의해 골회를 제조하였고 또 수열처리법을 이용하여 수산화아파타이트를 제조하였다. 인산3칼슘의 제조는 골회와 고순도의 탄산칼슘을 혼합한 뒤 고상반응시켜 제조하였다. 본 연구에서는 이상과 같은 인산칼슘계 화합물에 대한 최적의 제조공정 및 제조조건을 확립하였다.

### 1. 서 론

남해안 일대의 패류 양식장에서는 각종의 패각이 폐기물로서 대량 발생되고 있으나 대부분 공유수면의 불법매립, 연안지역에 야적·방치 등으로 처리되고 있어 주변의 환경오염을 가중시키고 있는 실정이다. 근년 패각처리의 일환으로서 패회석비료, 생석회, 소석회 및 탄산칼슘으로의 제조와 같은 재활용 연구[1-6]가 활발히 이루어지고 있으며, 이들은 적정처리를 위한 재활용, 부가가치 창출 등을 그 목표로 하고 있다. 패각의 주성분은 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )이며 그리고 재활용 과정을 통하여 생석회( $\text{CaO}$ )와 소석회( $\text{Ca(OH)}_2$ )를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 패각으로부터 얻어지는 고순도의 소석회와 탄산칼슘을 이용하여 인산칼슘계 화합물

을 제조할 수 있는 방법을 확립하여 재활용 분야에 신규사업 및 고부가가치를 창출시키는데 그 목표를 두고 있다. 현재 인산칼슘계 화합물에 있어서, 특히 인산1수소칼슘( $\text{CaHPO}_4$ ), 수산화아파타이트( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), 골회( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) 및 인산3칼슘( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )은 다양한 산업분야에 걸쳐 크게 이용되고 있다. 즉, 인산1수소칼슘은 형광등, 조명 lamp 등과 같은 일반조명등용, 치약용[7-9], 수산화아파타이트는 생체재료용[10-14], 골회는 고급 도자기 제조용[15-16], 인산3칼슘은 골결손부의 충전제용, 생체재료용, bone cement용[17-19] 등으로 폭넓게 활용되고 있지만 이에 따른 국산화의 정도는 아직 미비한 상태이다. 이와 같은 실정은 인산칼슘계 화합물의 제조에 필수적인 고순도의 소석회 및 탄산칼슘이 국내에는 거의 없다는 것이 가장

큰 요인 중에 하나라고 생각된다. 그리고 국내 관련연구에 있어서, 대부분 외국산의 석회분말(생석회, 소석회 및 탄산칼슘)을 선호하여 인산칼슘계 화합물의 제조공정을 개발 [20-25]하여 왔지만 패각을 이용한 사례는 거의 없었다. 이와 같은 측면에서 본 연구는 지난 수년동안 패각을 이용하여 고순도 석회분말의 제조를 시도하였으며, 최근에 들어 석회분말의 고순도화(99.99%) 및 형상제어를 실현시킬 수 있는 방법을 찾아내었다[26-27]. 여기서 얻어진 결과로부터 그동안 연안 및 해양오염 등의 문제점을 야기시켜 온 폐기물로서의 패각은 재활용 방법에 따라 새로운 부가 가치를 창출시킬 수 있는 유용한 자원이란 것을 알았다. 특히 패각을 이용한 인산칼슘계 화합물 제조에 관한 연구는 패각을 재활용하여 얻은 석회분말의 경제성 제고, 관련업체의 국제경쟁력 향상, 수입대체 효과 등과 같이 그 파급효과를 클 것으로 사료된다.

본 연구는 패각으로부터 얻어진 고순도의 소석회 및 탄산칼슘을 이용하여 인산1수소칼슘, 수산화아파타이트, 골회, 인산3칼슘과 같은 고부가가치의 인산칼슘계 화합물을 얻을 수 있는 제조공정 및 제조조건을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 굴, 고막 패각을 이용하여 소성공정, 수화공정 등을 거쳐 제조한 고순도의 소석회 및 탄산칼슘을 주 원료로 하여 인산칼슘계 화합물의 제조를 시도하였다. 생성물의 상분석은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD), 열적 성질은 시차 열분석(differential thermal analysis, DTA) 및 열중량측정(thermogravimetry, TG)을 이용하여 조사 분석하였다. 그리고 인산칼슘계 화합물의 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 관찰하였다.

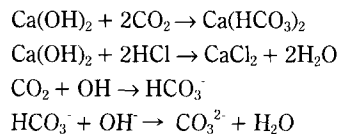
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 인산칼슘계 화합물의 제조공정 확립

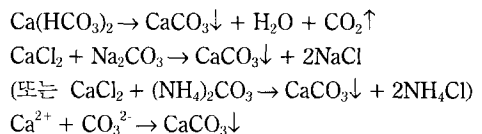
현재 일본의 삼공정분(주) [三共精粉(株)]를 비롯하여 국내에서도 패각을 이용한 탄산칼슘의 제조와 같은 신규사업이 부분적으로 가시화되어 가고 있다. 이들 업체에서 채택하고 있는 재활용 공정은 탄산가스화합법을 기본으로 하고 있으며, 이 방법에서는 패각을 약 900°C 부근에서 소성하여 생석회를 얻고 또 물에 의한 수화반응을 거쳐 소석회를 얻은 뒤 이를 탄산화 하여 탄산칼슘을 얻는 것이다. 그러나 여기서 얻어지는 탄산칼슘은 저순도이기 때문에 다소

부가가치가 낮은 고무, 플라스틱 등의 충전제용으로는 활용될 수 있으나, 인산칼슘계 화합물의 제조용 원료로 사용하기는 곤란하다. 본 연구에서 적용한 탄산가스화합법을 채택하여, 고순도 석회분말의 제조시 다음과 같은 제조공정을 거친다. 즉, 패각 → 부착물(모래, 펄 등) 제거 → 세척, 건조 → 소성(900°C) → 생석회 → 수화반응(실온) → 소석회 → 탄산화반응(2~5°C, CO<sub>2</sub> 가스 흡입) → 탄산수소칼슘(Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 용액 → 여과 → 석출반응(40°C 부근) → 여과 → 건조 → 고순도 탄산칼슘 → 소성(1000°C) → 고순도 생석회 → 증기(steem)반응 → 고순도 소석회를 얻는 것이다. 본 공정중의 탄산화반응에서 최종생성물을 탄산수소칼슘 용액으로 제조하는 이유는, 여과공정을 통하여 패각에 함유되어 있는 불순물을 제거하기 위함이며 그리고 소성온도를 1000°C로 한 것은 탄산칼슘을 고순도의 생석회로 완전히 전이(transition)시킬 목적으로 보다 고온영역을 선택한 것이다. 또 고순도 소석회 제조에 있어서 물을 이용하지 않고 증기를 사용하는 것은 분말의 미립자화, 백색도 향상 등과 같이 고품질화가 가능하였기 때문이다. 그러나 탄산가스화합법에서는 Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>의 반응계 전체를 Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 용액상태로 과포화시켜야 하기 때문에 탄산가스의 흡입량이 많고 또 반응시간이 길다는 단점이 있다. 따라서 용해-중화공정을 기본으로 한 습식법을 병행시키는 제조공정이 효율적이라고 생각되어, 본 연구에서는 패각의 소성공정에서 배출되는 탄산가스를 용해조에 흡입시키면서 묽은 염산(HCl) 용액을 소량 사용하여 소석회를 완전히 용해시킨 뒤 여기에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등과 같은 알칼리성 용액으로 중화, 침전시켜 고순도의 탄산칼슘을 제조하였다. 용해, 중화 및 침전공정에서 일어나는 화학반응식은 아래와 같다.

<용해공정>



<중화 및 침전공정>



이상과 같은 공정으로부터 얻어진 고순도 탄산칼슘을 이용하여 고순도의 소석회를 제조한 뒤 이를 인산칼슘계 화합물의 제조용 원료로 사용하였다. 그리고 TG-DTA, XRD 등의 분석결과를 토대로 하여 최적의 제조방법을 확립하였

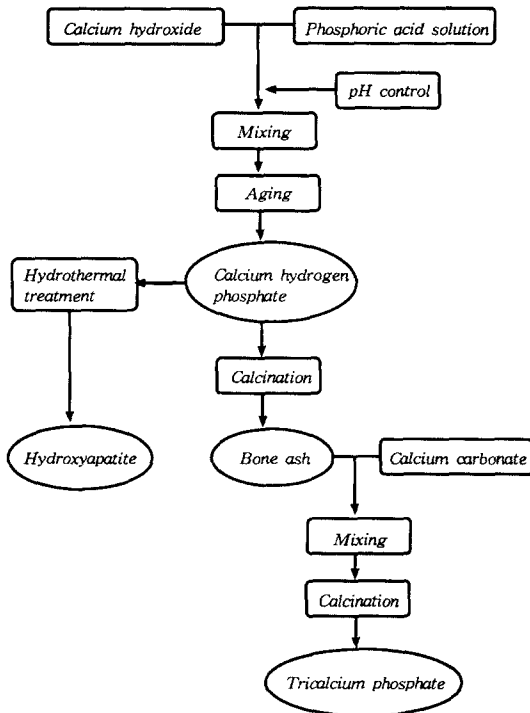


Fig. 1. The experimental procedure for preparation of phosphatic calcium compounds.

다. 그 결과 고순도의 소석회와 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 용액을 화학양론 조성비에 따라 혼합한 뒤 여기에 소량의 고순도 탄산칼슘을 첨가하여 pH를 조절하고 숙성시켰을 때 인산1수소칼슘이 얻어졌다. 골회는 인산1수소칼슘을 소성시켜 제조하지만 수산화아파타이트는 수열처리법에 의해 합성할 수 있었다. 그리고 골회와 탄산칼슘을 화학양론 조성비에 따라 혼합한 뒤 소성하면 인산3칼슘이 얻어진다. Fig. 1에는 인산칼슘계 화합물의 제조공정도를 나타내었다.

### 3.2. 인산칼슘계 화합물의 제조

#### 3.2.1. 인산1수소칼슘(CaHPO<sub>4</sub>)

고순도 소석회의 현탁액에 화학양론 조성비에 의한 인산 용액을 혼합한 뒤 여기에 소량의 고순도 탄산칼슘 현탁액을 첨가하면서 pH를 조절하고 숙성시키면 결정성의 인산1수소칼슘이 얻어진다. 이때의 주요 화학반응식은 아래와 같다.

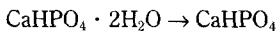
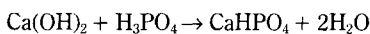


Table 1에는 인산1수소칼슘의 제조조건을 나타내었으며, 여기서 제조되는 인산1수소칼슘의 형상은 Fig. 2에서와 같이

Table 1

The synthesis conditions of calcium hydrogen phosphate

Ratio of mixing (Mol)	Ca(OH) <sub>2</sub> : H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> = 1 : 1
pH of solution	6.2~6.5
Temp. of aging	about 80°C
Time of reaction	20 hrs



Fig. 2. SEM micrograph of calcium hydrogen phosphate obtained at pH of 6.2, temp. of 80°C and time of 24 hrs.



Fig. 3. SEM micrograph of calcium hydrogen phosphate obtained at pH of 6.2, temp. of 200°C and time of 12 hrs.

판상형으로 얻어지는 경향이 있으나 부정형이 대부분이었다. 한편 상기의 제조조건을 다양하게 변화시켜 본 결과, Fig. 3에서와 같이 보다 확실한 판상형의 형상을 갖기 위해서는 숙성온도; 200°C, 반응시간; 12시간과 같은 조건이 요구되었다. 본 연구에서 제조한 인산1수소칼슘에 대하여 XRD 분석을 행한 결과 Fig. 4에서와 같이 단일상(single phase)으로 이루어져 있음을 알았다.

인산1수소칼슘의 제조에 있어서, 최종 생성상의 형성은 출발원료의 혼합비, 반응액의 pH 및 반응시간에 의존하였

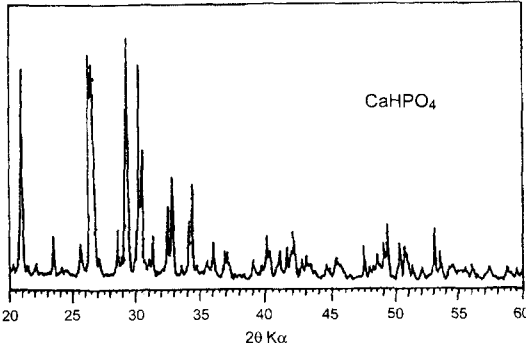
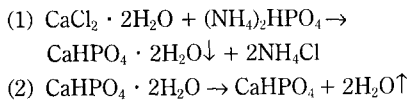


Fig. 4. Typical XRD pattern of calcium hydrogen phosphate.

으나 형상은 숙성(반응)온도와 출발원료의 선택이 가장 큰 영향을 준다는 것을 알았다. 형광등, 조명 lamp 등과 같은 일반조명등용 형광체 제조에 있어서는 사용원료의 형상이 제품의 성능면에 영향을 미치기 때문에 빛의 산란에 효과적인 판상형 또는 보트형으로 형상제어된 인산1수소칼슘이 최근에 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 숙성온도 200°C 이하의 저온영역에서 판상형 인산1수소칼슘을 얻을 수 있는 방법을 검토하였다. 그 결과 고순도 소석회를 염산용액으로 용해시켜 제조한 염화칼슘(CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)과 인산1수소암모니아((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)를 출발원료로 선택하였을 때 Fig. 5에서와 같은 판상형의 인산1수소칼슘을 얻을 수 있었다. 이때의 화학반응식은 아래와 같다.



이상과 같은 용액반응에 있어서 (1)의 경우 숙성온도가 70°C 이상 일때는 CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O가 생성하지 않고 CaHPO<sub>4</sub>로

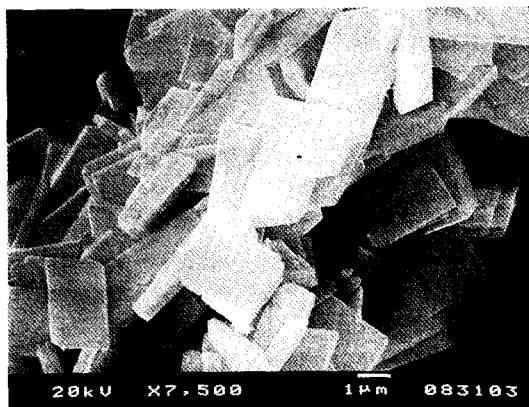


Fig. 5. SEM micrograph of calcium hydrogen phosphate controlled to plate shape.

얻어지며 이때의 형상은 부정형이 된다. 이와 같은 이유로 (1)의 숙성온도를 40°C 전후에서 행하는 것이 중요하며 그리고 (2)의 과정에서 80°C 이상의 온도에서 숙성시킴에 따라 균일한 입도분포를 갖는 판상형으로 제조할 수 있었다.

3.2.2. 수산화아파타이트(Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>)

현재 인공뼈, 인공치아 등에 응용되고 있는 생체재료로는 알루미늄, 지르코니아, 아파타이트 등이 있으나 특히 아파타이트(apatite)의 일종인 수산화아파타이트(hydroxyapatite)는 인체의 뼈, 치아 등의 생체조직을 구성하는 주성분으로 우수한 생체 친화성을 갖고 있기 때문에 인체에 이식할 수 있는 implant용 재료로서 각광을 받고 있다. 본 연구에서는 새로운 고부가가치 창출의 측면에서 수산화아파타이트의 합성을 시도하였다. 수산화아파타이트의 결정구조는 육방정(hexagonal)의 아파타이트와 거의 같으며 그 화학조성은 일반적으로 Ca(OH)<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 몰(Mol) 비가 1.67 일때는 화학양론조성인 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> 그리고 1.67 이하 일때는 비화학양론조성의 Ca<sub>10-x</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>2-x</sub>·n2H<sub>2</sub>O를 갖는다. 수산화아파타이트는 습식법 또는 수열처리법을 이용하여 합성할 수 있으나, 여기서는 제조공정이 간단한 수열처리법에 의한 결과를 보고한다. 본 연구에서는 다음과 같은 최적의 수열처리 조건을 찾아내었다. 즉, 출발원료; 인산1수소칼슘, 수열용매; 물, 반응온도; 270°C, 반응시간; 30시간 이다. 본 실험에서는 엄밀한 밀폐가 가능한 반응용기 (autoclave)를 사용하였으며, 여기서 얻어진 수산화아파타이트에 대한 XRD 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 한편 고순도의 소석회와 인산용액의 몰비를 1.67 또는 1.67 이하로 조절하여 반응용기에 투입시킨 뒤 상기의 제조조건 하에서 수열적인 처리를 행하였을 때 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> 및 Ca<sub>10-x</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>2-x</sub>·n2H<sub>2</sub>O를 선택적으로 제조할 수 있었다. 여기서 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>는 인공치아 그리고 Ca<sub>10-x</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>2-x</sub>·n2H<sub>2</sub>O는 인공뼈의 응용에 가장 적합한 것으로 알려져 있다[11].

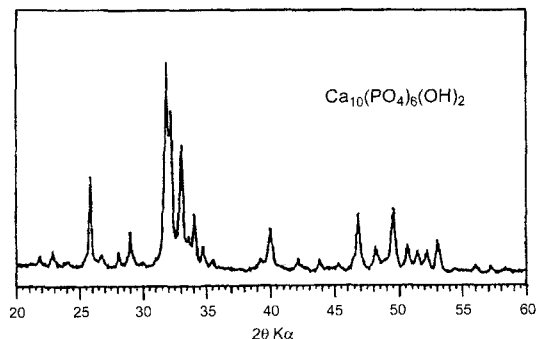


Fig. 6. Typical XRD pattern of hydroxyapatite.

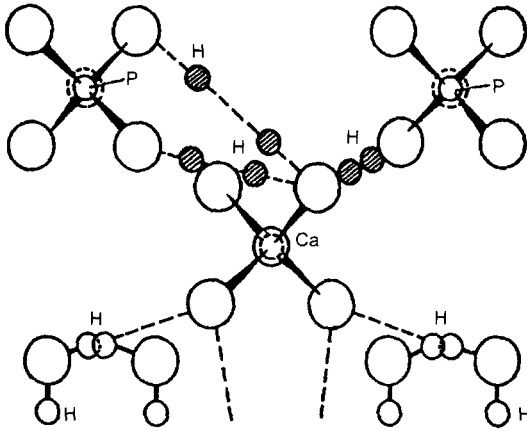
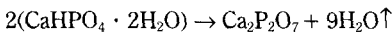


Fig. 7. The crystal structure of calcium hydrogen phosphate.

3.2.3. 골회(Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

Fig. 7에는 인산1수소칼슘의 결정구조를 나타내었다. 여기서는 PO<sub>4</sub> 사면체의 O가 Ca에 의해 공유된 CaPO<sub>4</sub> 조성의 사슬(chain)을 형성하고 있으며, 이때 수소결합은 이들 사슬을 연결하는 역할을 하고 있다. 따라서 수소결합의 분해에 의한 골회(Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, bone ash)의 생성이 가능함을 시사하고 있다. 즉,



이 반응식에 따라 골회의 제조가 가능하며 여기서 수소결합을 분해시킬 수 있는 최적의 고상반응 온도를 찾아내는 것이 중요하다. Fig. 8에는 인산1수소칼슘에 대한 TG-DTA 분석을 행한 것이다. 이 결과에서 194°C 부근의 감량과 흡열피크는 H<sub>2</sub>O 분자 그리고 483~747°C 부근은 수소결합의 분해에 의한 것이다. 따라서 750°C의 고상반응 온도에서 골회의 제조가 가능하지만, 일반적으로 고상반응은 반응물의 표면 보다는 내부의 영향이 크기 때문에 완전한

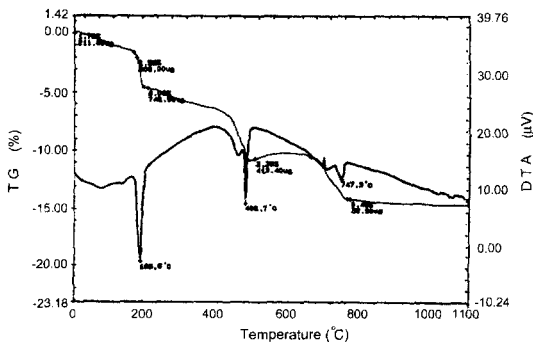


Fig. 8. Typical TG-DTA curve of calcium hydrogen phosphate.

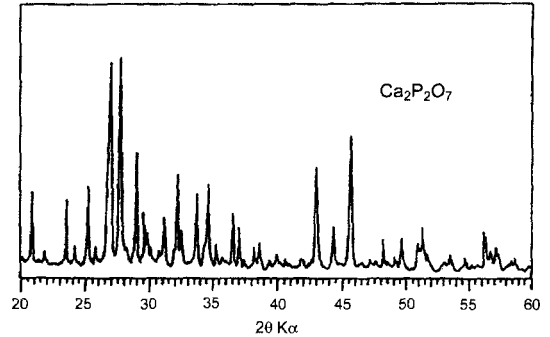
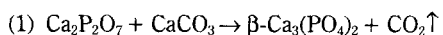


Fig. 9. Typical XRD pattern of bone ash.

전이를 위해서는 750°C 보다 고온에서 반응시키는 것이 유리하다. 그리고 반응시간의 선택은 전이율을 속도론적인 측면에서 검토해 보면 인산1수소칼슘에서 골회로의 전이는 재조직형(reconstructive transformation)에 해당하기 때문에 충분한 반응시간을 요구한다고 본다. 재조직형의 전이는 원자의 재배열이 이루어져야 하므로 전이속도는 느리다. 이상과 같은 고찰을 토대로 하여 여러 가지의 고상반응 조건하에서 실험을 행한 결과, 고상반응 온도; 1000°C, 반응 시간; 3시간이 가장 최적임을 알았다. 본 연구에서 제조한 골회에 대한 XRD 분석의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 골회는 고급도자기 제조에 필수적인 원료로서 사용되고 있는데 이는 용제(flux)로서 작용하여 소지의 백색도와 투광성을 증가시켜 주는 역할을 한다. 일반적으로 도자기 제조에 있어서 배합원료의 형상은 성형성에 크게 영향을 미치기 때문에 중요시되고 있다. 현재 외국에서 수입되고 있는 골회는 부정형의 경우가 대부분이다. 본 연구에서는 골회의 형상제어에 미치는 요인을 조사한 결과 출발원료로 사용하는 인산1수소칼슘의 형상이 최종생성물인 골회의 형상을 결정한다는 것을 알았다.

3.2.4. 인산3칼슘(Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)

본 연구에서는 골회와 고순도 탄산칼슘의 활용분야를 확대시키고 동시에 새로운 부가가치를 창출시킬 목적으로 인산3칼슘의 제조방법을 확립하였다. 생체재료로서 유용한 인산3칼슘의 안정상을 보면, 1180°C 이하에서는 β상(저온형) 그리고 1180~1430°C 에서는 α상(고온형)을 나타낸다. 여기서 β상의 인산3칼슘(β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)은 수산화아파타이트와 유사한 성질의 화합물이지만 특히 인체내에 삽입할 경우 주위에 골세포가 모여 새로운 뼈를 만들어 내는 특성이 있어 골결손부의 충전제용, 금속에 코팅하여 인공치근용 등으로 응용되고 있다. 골회와 고순도 탄산칼슘을 출발원료로 하여 인산3칼슘을 얻을 수 있는 화학반응식은 아래와 같다.



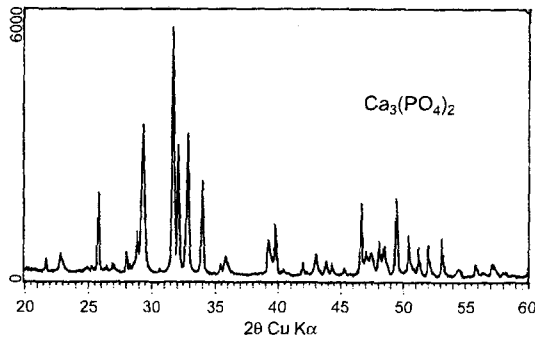
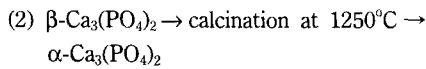


Fig. 10. Typical XRD pattern of  $\beta$ -tricalcium phosphate.



$\alpha$ 상의 인산3칼슘( $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )은 물과 쉽게 반응하는 특성을 갖고 있기 때문에 이를 이용하여 물, 유기산, polycarboxylic acid 등과 혼합하여 현탁액 상태로 만들어서 뼈와 뼈를 접합시키는 bone cement로 응용되고 있다. 본 연구에서는 (1)식에 따라 골회와 고순도 탄산칼슘을 1:1의 몰비로 혼합한 뒤  $1100^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 고상반응시켜  $\beta$ 상의 인산3칼슘을 제조하였다. 그리고 (2)식에서와 같이 상전이 온도( $1180^\circ\text{C}$ ) 이상의  $1250^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 고상반응시킨 뒤 대기중에서 냉각하였을 때  $\alpha$ 상의 인산3칼슘이 얻어졌다. Fig. 10에는  $\beta$ 상의 인산3칼슘에 대한 XRD 분석 결과를 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 폐각을 소성하여 얻어진 생석회를 증기반응 및 탄산가스화합법을 이용하여 고순도의 소석회와 탄산칼슘을 제조한 뒤 이를 주원료로하여 인산칼슘계 화합물을 얻을 수 있는 제조공정 및 제조조건을 확립시켰다. 제조공정은 습식법, 고상반응법 및 수열처리법을 기본으로 하였으며 이는 제조단가의 저렴화, 대량생산화 등에 최적인 공정을 채택하였다. 그 결과, 인산1수소칼슘은 고순도의 소석회와 인산용액을 이용한 습식법(pH; 6.2~6.5,  $80^\circ\text{C}$ , 20시간), 골회는 인산1수소칼슘 그리고 인산3칼슘은 골회와 고순도의 탄산칼슘 혼합물을 이용한 고상반응법( $1000\sim 1250^\circ\text{C}$ , 2~3시간)에 의해 얻을 수 있었으며 향후 공업적인 규모의 제조에도 적합할 것으로 판단된다. 여기서 인산1수소칼슘의 형상제어는 숙성온도와 출발원료가 가장 큰 영향을 미치며 그리고 골회의 형상은 인산1수소칼슘의 형상에 의해 결정된다는 것을 알았다. 한편 수열처리법에 의한 수산화이퍼타

이트 제조에 있어서 출발원료, 인산1수소칼슘, 반응온도;  $270^\circ\text{C}$ , 수열용매; 물, 반응시간; 30시간과 같은 수열조건은 대량생산화에는 가혹한 조건이지만 미립자화, 고순도화 등의 장점이 있기 때문에 채택하였다. 본 연구의 결과로부터 폐각은 인산칼슘계 화합물의 제조에 필수적인 주원료가 될 수 있다는 것을 알았다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] 김상범, 대한민국 특허공개 제94-18321호 (1994).
- [ 2 ] 서상기, 대한민국 특허공개 제95-29190호 (1995).
- [ 3 ] 홍가희, 대한민국 특허공개 제90-6237호 (1990).
- [ 4 ] 김 익, 대한민국 특허공개 제88-1529호 (1988).
- [ 5 ] 최경호, 대한민국 특허공개 제84-2756호 (1984).
- [ 6 ] 양인석, 이용배, 대한민국 특허공개 제89-3624호 (1989).
- [ 7 ] R.I. Martin and P.W. Brown, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 1263.
- [ 8 ] 鳥山素弘, 河本ゆかり, 鈴木高廣, 横川善之, 西澤かおり, 永田夫久江, 日本セラミックス協會學術論文誌 103 (1995) 46.
- [ 9 ] 井上正夫, 日本特許公報 第49-37713號 (1974).
- [ 10 ] 井奥洪二, セラミックス誌 26 (1991) 211.
- [ 11 ] T. Kanno, Y. Motogami, M. Kobayashi and T. Akazawa, J. Ceram. Soc. Jpn. 106 (1998) 432.
- [ 12 ] 飯塚建典, 野妻章代, 日本セラミックス協會學術論文誌 106 (1998) 820.
- [ 13 ] 遠山岳史, 安江 任, 荒井康夫, 日本セラミックス協會學術論文誌 106 (1998) 984.
- [ 14 ] M. Aizawa, T. Ishikawa, K. Itatani, F.S. Howell, M. Kanoshita and A. Kishioka, J. Ceram. Soc. Jpn. 103 (1995) 992.
- [ 15 ] 安江 任, 荒井康夫, セラミックス誌 30 (1995) 900.
- [ 16 ] 西野 忠, セラミックス誌 30 (1995) 884.
- [ 17 ] 遠山岳史, 安江 任, 荒井康夫, 日本セラミックス協會學術論文誌 105 (1997) 976.
- [ 18 ] 西野 忠, 日本セラミックス協會學術論文誌 106 (1998) 596.
- [ 19 ] 安江 任, 増田賢太, 小山島芳行, 荒井康夫, 日本セラミックス協會學術論文誌 102 (1994) 1122.
- [ 20 ] 민경소, 최재용, 최상훈, 한국요업학회지 29 (1992) 997.
- [ 21 ] 김중문, 김 경, 이서우, 한국요업학회지 28 (1991) 45.
- [ 22 ] 이종필, 최현국, 송중택, 최상훈, 한국요업학회지 28 (1991) 289.
- [ 23 ] 최재용, 조성원, 최상훈, 한국요업학회지 31 (1994) 1265.
- [ 24 ] 민경소, 최상훈, 한국요업학회지 29 (1992) 74.
- [ 25 ] 김수룡, 이병민, 박용갑, 한국요업학회지 28 (1991) 885.
- [ 26 ] 김판채, 김우순, 대한민국 특허등록 제148886호 (1998).
- [ 27 ] 김판채, 대한민국 특허등록 제0232567호 (1999).