

水鐵滓와 白土調合物에서의 氣泡形成에 關한 研究

김 종 희 · 송 한 식
한국 과학원
(1977년 12월 1일 접수)

The Study of Foam Formation in Waterslag-Bentonite System

Chong Hee Kim and Han-Sik Song
KAIS
(Received Dec. 1, 1977)

ABSTRACT

The effect of firing temperature, soaking time and batch composition upon the glass phase and pore formation as well as their distribution in slag foamed glass was investigated.

Sulfur dioxide gas produced by the oxidation and reduction of metal sulfide in waterslag was attributed to foam forming agent.

Slag foamed glass matrix was mainly composed of 35~60% glass phase and melilite crystalline phase. The increment of bentonite addition in batch lowered the foam forming temperature in studied system. The result showed also that the foam size distribution was broadened as the firing temperature was increased.

1. 서 론

제철과정에서 얻어지는 용광로 광재의 주성분은 SiO_2 , CaO , Al_2O_3 및 MgO 이고 그 밖에 FeO , MnO 등의 산화물이 있고, 적은 양의 황화물 형태로 존재하는 황동이 있다^{1,2)}.

이런 성분으로 되어있는 광재는 akermanite와 gehlenite의 고용체인 melilite의 광물상을 가지고 있다¹¹⁾.

특히 수광재는 용융·상태의 광체를 수냉시켜 얻어지므로 대부분 비정질 상태의 구조를 가진다.

수광재에 규사나 기타 SiO_2 를 함유한 물질을 첨가하여 가열한 후 냉각시키면 수광재에 함유되어 있는 황동이 황화물로 되면서 불균일 핵생성을 촉진시켜 주고 또한 황화물을 고온에서 산화분해하여 SO_2 등의 기체를 방출하여⁸⁾ 드릴기포를 형성하므로 수광재는 다포성의 균열재로 제조에 이용할 수 있다.

이러한 수광재의 이용은 다포유리 제조에서 유리분말에 기포형성제나 핵생성촉진제를 혼합 또는 분산시

키는 과정을^{4~7)} 거치지 않고도 강도가 좋은 다포유리를 만들 수 있으므로 경제적인 이점이 가지고 있다.

유리질내에서 드립기포가 생성되면 기포를 형성시키는 기체와 일정한 기포형태를 유지할 수 있는 경도의 접성이 높은 유리질이 있어야 한다.

수광재에 규산질 물질을 혼합하여 유리상의 절도를 조절할 수 있는 동시에 소결온도는 기포의 크기 및 분포를 균일화 시키는데 기여한다.

본 연구에서는 수광재에 접도가 높고 유화성 및 침합성이 좋은 벤토나이트를³⁾ 첨가하여 1220°C~1280°C에서 소결시켜 다포유리를 만들고, 벤토나이트의 침가량, 소결온도 및 시간등이 기포현상 및 성장에 어떠한 관계를 가지는가에 대하여 열분석, X-선 분석, 기포크기 분포등을 조사하여 보았다.

2. 실험방법

다포유리의 주원료로 1976년도 포함재철에서 나온 수광재를 사용하였으며 용제로서 벤트나이트를 사용하-

수광제와 벤토나이트에서의 기프형성에 관한 연구

Table 1. Chemical Composition of Waterslag and Bentonite

Raw Materials Composition (wt. %)	Waterslag*	Bentonite**	Bentonite***
SiO ₂	31.86	63.80	69.23
CaO	39.82	1.48	1.61
Al ₂ O ₃	17.67	19.00	20.62
MgO	5.64	1.69	1.83
Fe ₂ O ₃	2.43	3.78	4.10
TiO ₂	0.75	—	—
K ₂ O	—	1.35	1.47
Na ₂ O	—	1.05	1.14
SO ₃	0.20	—	—
Ig. loss	—	7.84	—
others	1.63	—	—
Total	100.00	99.99	101.61

* : 국립공업시험원에서 분석

** : 자원개발연구소에서 분석

*** : Ig. loss 를 뺀 나머지로 계산한 벤토나이트의 성분

Table 2. Chemical Composition of Batches

Chemical Composition (%)	Batch	A	B	C
	Weight ratio	Waterslag : 100 Bentonite : 10	Waterslag : 100 Bentonite : 15	Waterslag : 100 Bentonite : 20
SiO ₂	35.25(%)	36.73(%)	38.09(%)	
CaO	36.35	34.84	33.45	
Al ₂ O ₃	17.93	18.06	18.16	
MgO	5.30	5.14	5.01	
Fe ₂ O ₃	2.58	2.64	2.70	
TiO ₂	0.68	0.65	0.63	
K ₂ O	0.13	0.19	0.25	
Na ₂ O	0.10	0.15	0.19	
SO ₃	0.18	0.17	0.17	
Others	1.50	1.43	1.35	

였다. 수광제와 벤토나이트의 화학성분 조성은 Table 1에 수록 하였다.

조합물의 조성은 수광제와 벤토나이트를 무게비로 100:20, 100:15, 100:10의 3가지 조성을 택하였으며 각 조합물에서의 화학조성은 Table 2와 같다.

2.1 분말의 분쇄 및 혼합

1976년도 도항제철 수광제는 미분쇄기로 미분쇄하여 USA-Standard Sieve 로 입자분리하여 -200+230mesh 를 취하여 사용했으며 벤토나이트는 입자가 매우 미세하기 때문에 분쇄없이 200mesh (74μ) 통과분을 사용하였다.

수광제와 벤토나이트분말의 혼합은 PVC로 만든 내경 5cm, 높이 9cm의 원통형 혼합기를 사용했으며 60 RPM의 속도로 9시간 혼합하였다.

2.2 소성

균일하게 혼합된 조합물 약 100gr을 첨도질 도가너(내경 7cm, 높이 10cm)에 넣어 채운 다음, 가볍게 두드려 분말이 수평이 되게하였고, silicon carbide 가열선으로 된 상자형의 전기로의 온도가 800°C가 된 다음에 도가너를 전기로에 장입하고 10분간 예열한 다음 5.5°C/min.의 승온속도로 소성온도인 1220°C-1280°C 까지 가열시켰다.

기포의 형성이 전기로의 온도분포에 의해서 영향을 크게 받음으로 전기로 내에서 온도분포가 가장 균일한 부분에서 소성였다.

전기로의 온도가 소성온도에 도달한 후 약 10분~40간 소성한 다음 소성온도에서의 기포 및 미세조직을 그대로 유지시키기 위해서 공기중에서 상온까지 냉각시켰다.

2.3 기포의 크기 및 미세조직 검사

각 시편의 기포의 크기분포를 조사하기 위해서 가장 균일하게 기포가 생성이 된 도가니 중심부를 diamond-cutter로 자른 다음, 저배율(약 3배)의 사진을 만들어서 갈라진 틈이 없는 부분을 클라 일정한 면적을 채워 기포의 크기분포를 측정하였다.

미세조직을 관찰하기 위해 시편을 중심부에서 채취하여 베이클라이트에 표장한 다음 수지에 diamond 분말을 부착시킨 연마판을 이용하여 연마하였다.

먼저 diamond 입자크기가 30μ 인 판에 30분 가량 연마하고, 입자크기 15μ 인 판에 옮겨 30분, 6μ 인 판에서 30분 연마한 다음 다시 0.3μ alumina 연마분말을 사용하여 미세연마를 하였다.

이렇게 해서 얻은 시편을 4% HF 용액으로 15초 부식시킨 다음 1:1 HCl 용액에서 30초 등안 부식시킨 후 잘 씻고 alcohol로 씻은 다음 전조 시켜서 미세조직 시편을 만들었다.

미세조작사진에서 유리상과 결정상의 상대적인 양을 측정하기 위해서, 고배율 (X800) 사진위에 투명지를 놓고 결정상부분과 기포부분을 투명지에 옮긴 다음 결정상과 기포부분을 흑색으로 칠하고 그 명암을 particle analyzer (Luzex 450 Particle Analyzer, Niho Rugulator Co., Ltd.)로 분석하고 그 결과를 다음 석에 의해 결정상과 유리상의 상대적인 양을 구하였다.

$$T = \frac{P-F}{100-F} \times 100 \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

T : 실체의 유리상의 부피 백분율

F : 투영면적 중에서 기포의 백분율

P : 투영면적 중에서 유리상과 기포를 합친 백분율

2.4 열분석과 X-선 회절분석

원료와 조합물에 대한 열분석으로 DTA 및 TGA를 측정하였으며 시료는 대략 100mgr 정도를 사용하였고 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.의 일정속도로 800°C 에서 1300°C 까지 증온한 다음 한시간동안 유지했다.

X-선 회절분석에서 수광재와 벤토나이트는 분말그리고, 여러온도에서 소성한 시편은 막자사발에서 미세하게 분쇄한 다음 -230mesh (63μ 이하)를 가지고 Cu K α 선을 사용하여 이들 시료에 대한 X-선 회절분

석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

각 시편에 대하여 편의상 임의로 다음과 같은 기호를 사용하였다.

(a) 소성에 따른 분류

(조성 A) 수광재의 무게 : 벤토나이트의 무게

$$= 100 : 10^{\wedge}$$

A-1 : 1250°C 에서 20분간 소성

A-2 : 1260°C 에서 20분간 소성

A-3 : 1270°C 에서 20분간 소성

A-4 : 1280°C 에서 20분간 소성

(조성 B) 수광재의 무게 : 벤토나이트의 무게

$$= 100 : 15^{\wedge}$$

B-1 : 1220°C 에서 20분간 소성

B-2 : 1240°C 에서 20분간 소성

B-3 : 1250°C 에서 20분간 소성

(조성 C) 수광재의 무게 : 벤토나이트의 무게

$$= 100 : 20^{\wedge}$$

C-1 : 1220°C 에서 20분간 소성

C-2 : 1230°C 에서 20분간 소성

C-3 : 1240°C 에서 20분간 소성

(b) 소성시간에 따른 분류 (조성 A)

A-1-10 : 1250°C 에서 10분간 소성

A-1-20 : 1250°C 에서 20분간 소성

A-1-40 : 1250°C 에서 40분간 소성

3.1 수광재와 조합물에 대한 열분석

Fig. 1은 두종류의 수광재 ($-200+230\text{mesh}$)와 수광재 ($-100+120\text{mesh}$) 그리고 조합물 조성 A를 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.의 증온속도로 800°C - 1300°C 까지 공기중에서 가열해서 얻은 DTA 곡선이다. 이도표에서 보면 890°C 근처에서 탈열 peak를 보여주고 있다. 이탈열 peak는 P. Giordano⁹⁾와 그의 동료, 그리고 Nicol¹⁰⁾와 M. W. Davies¹¹⁾들이 보고한 결과와 같이 결정화 반응이 일어나는 peak로 X-선 회절분석 결과에서 보면, 소성전에는 비정질상태 (Fig. 3.a)의 수광재가 소성으로 인하여 대부분 결정상 (Fig. 3.b)으로 변하고 있음을 볼때 본 실험에서 사용한 조합물의 조성은 대개 890°C 에서 결정화가 시작된다고 볼 수 있다.

또한 Fig. 1에서 보면 수광재의 입자크기나 벤토나이트의 첨가는 결정화온도에 별로 영향을 주지 않는것을 알 수 있다.

Fig. 2는 온도증가 및 소성시간에 따른 수광재와 조합물에 대한 무게 변화를 나타낸 것으로 입자가 작은-

수광재(곡선 a)는 온도증가에 따라 800°C부터 무게 증가하여 1080°C까지 계속 증가하는 것을 보여주고 1080°C부터는 무게감소를 나타내며, 1190°C 이상에서는 원래의 시료무게보다도 가볍게 됨을 알 수 있다. 입자크기가 큰 수광재(곡선 b)는 1160°C까지 무게 증가가 일어나며 1160°C~1230°C까지는 무게가 감소하여 1230°C에서는 원시료와 무게가 같아지며 1230°C 이후는 계속 무게가 감소하고 있다.

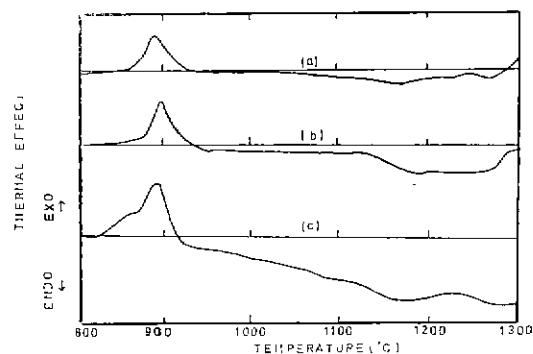


Fig. 1. DTA Curve with Heating Rate 5°C/min
 (a) Water-slag (-200+230mesh)
 (b) Water-slag (-100+120mesh)
 (c) Batch A [water slag (-200+230mesh) : 100
 bentonite (-200mesh) : 10]

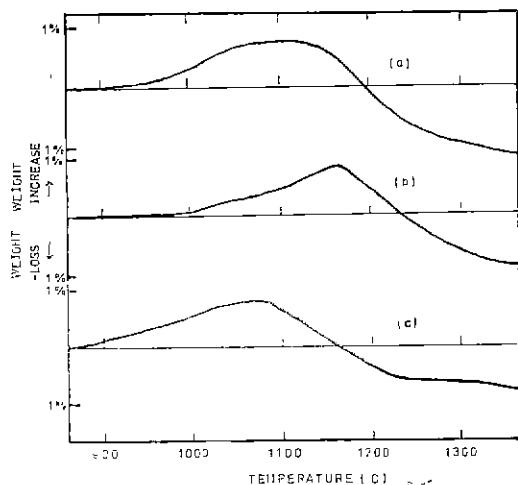


Fig. 2. TGA Curve with Heating Rate 5°C/min from 800°C to 1300°C and 12min holding at 1300°C
 (a) Water slag (-200+230mesh)
 (b) Water slag (-100+120mesh)
 (c) Batch A [water slag (-200+230mesh) : 100
 bentonite (-200mesh) : 10]

800°C 이후의 무게증가량은 수광재가 환원성분의 용광로에서 만들어졌기 때문에 유황성분의 대부분이 수광재 내에서 sulfide 형태로 존재하며 이들 sulfide 들이 $MS + 2O_2 = MSO_4$ (M : Metal)의 반응에 의해서 공기중에서 산화되므로 무게가 늘어났다고 생각할 수 있고 또한 무게가 증가하다가 어느 온도를 경계로 해서 감소하는 현상은 만들어진 sulphate가 고온에서 $MSO_4 = SO_2 + 1/2O_2 + MO$ 와 같이 다시 분해하여 SO_2 및 O_2 기체가 발생하기 때문이라고 생각된다.

공냉으로 얻은 광재(-200+230mesh)를 가열하면서 SO_2 기체의 방출을 KIO_3/KI 측정법에 의해 정량적으로 측정한 박기형¹⁴⁾의 보고에 의하면 1100°C에서 광재에 있는 sulfur 손실은 거의 90% 정도임을 보여주고 있다.

Fig. 2에서 기포생성온도 범위인 1230°C~1300°C 사이에서 수광재자체(Fig. 2.a) 만은 약 0.4%의 무게감량을 보여주고 있으나 조합물A의 경우(Fig. 2.C)는 같은 온도구간에서 무게감량이 거의 없다.

이런 것으로 보아 먼저 언급한 바와같은 sulphate의 분해반응으로 일어나는 SO_2 및 O_2 기체는 기포를 형성하여 냉각되거나 않고 기포내에 존재함을 알 수 있다.

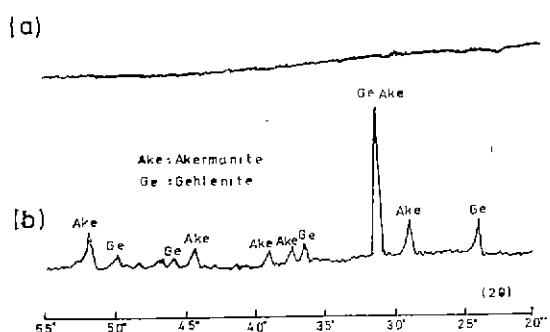


Fig. 3. X-ray Powder Diffraction Pattern:
 (a) Waterslag, (b) same as (a) but calcined
 at 1200°C for 8 hours

3.2 수광재와 벤토나이트 및 조합물의 X-선 회절분석
 Fig. 3.a는 원료로서의 수광재의 X-선 회절분석으로 수광재가 용융상태에서 급격히 물에 냉각되어 만들어졌기 때문에 결정화가 되지 않은 비정질의 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 원료로 사용한 벤토나이트의 X-선 회절분석으로 주광물상이 석영 및 montmorillonite로 되어있는 것을 알 수 있고 이것은 안영필¹⁵⁾ 및 그의 동료들의 영일산 벤토나이트 X-선 회절분석과 일치된다.

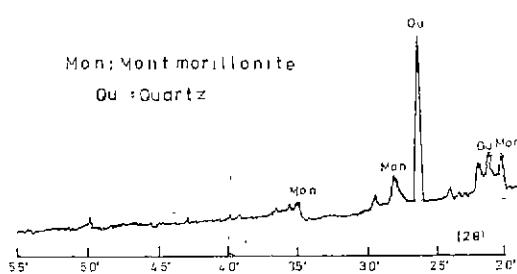


Fig. 4. X-ray Powder Diffraction Pattern of Bentonite

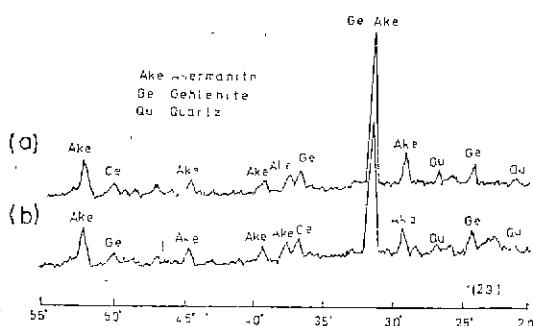


Fig. 5. X-ray Powder Pattern of Batch B. Fired for 20min : (a) at 1220°C and (b) 1250°C

Fig. 5은 소성한 조합물의 X-선 회절분석으로서 광재의 주광물상인 akermanite와 gehlenite의 peak 및 석영의 peak 등을 볼 수 있다.

akermanite와 gehlenite의 peak는 Fig. 2의 DTA 곡선에서 보는 바와 같이 890°C 근처에서 결정화가 이루어진 akermanite와 gehlenite이고, 석영의 peak는 첨가된 벤토나이트의 주광물상인 석영에 의해 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 5에서 보면 첨가물인 벤토나이트의 주광물상인 석영의 peak가 소성온도가 1220°C에서 1250°C로 증가함에 따라 감소하는 현상이 있는데 그 이유는 석영이 소성온도가 증가함에 따라 생성된 용융유리질에 녹아 들어가기 때문이다라고 생각된다.

3.3 벤토나이트의 첨가량 및 소성온도가 미세조직에 미치는 영향

미세조직 사진에서 다포유리내에 유리상의 부피백은율은 면적비분율과 같으므로¹⁶⁾ particle analyzer로 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었으며 고배율 미세조직 사진 중 대표적인 것을 Fig. 7에 수록하였다.

Fig. 6에 의하면 소성온도가 증가함에 따라 유리의 양이 증가함을 관찰할 수 있고 또 첨가된 벤토나이트의 양의 증가에 따라 비교적 낮은 소결온도에서도 유

리상이 많이 존재함을 알 수 있다.

즉 소성온도가 1250°C인 경우 시편 A-1(수광재: 벤토나이트=100:10)은 유리상의 양이 35.8%인데 비해 시편 B-3(수광재: 벤토나이트=100:15)는 유리상의 양이 52%로 거의 16%의 증가를 나타내고 있다.

이런 경향은 조합물의 화학조성에서 주성분인 SiO_2 , CaO , Al_2O_3 만을 고려해 보면 벤토나이트의 첨가량의 증가는 CaO 의 양을 조합물 내에서 감소시키고 동시에 SiO_2 양은 증가시키기 때문인것으로 밝혀진다. (Table 2)

$\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 3성분체 상태도에서 보면 조합물 조성 A, B, C는 모두 gehlenite 층경영역에 속하여, 이 영역에서 SiO_2 가 증가함에 따라 낮은 온도에서 액상이 존재함을 알 수 있다.

또한 E.F. Osborn¹⁷⁾의 보고에 의하면 광재중에 있는 FeO , MnO , Na_2O 는 대개 용체로 작용하여 유리상의 열화온도를 낮춰준다고 기술하고 있으며 다른 문헌¹⁸⁾에서 보면 K_2O 도 역시 용체로 작용하여 유리상의 열화온도를 낮춰준다고 기술하고 있다.

이러한 사실로 볼 때 벤토나이트의 양이 증가함에 따라 조합물 중에서 이러한 용체 (FeO , MnO , Na_2O , K_2O)의 양도 증가하게 되므로 유리상의 양은 증가한다고 볼 수 있다.

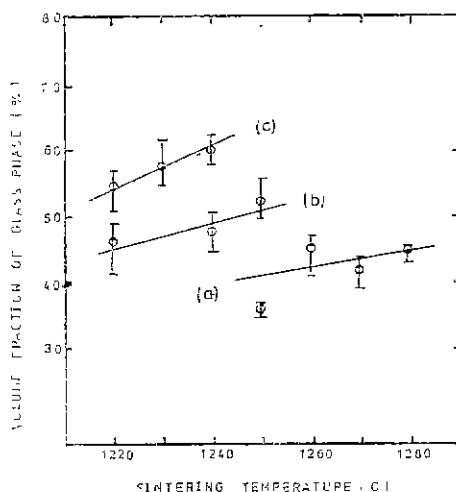


Fig. 6. Volume Fraction of Glass Phase vs. Firing Temperature (a) Batch A (b) Batch B (c) Batch C

3.4 벤토나이트의 첨가량 및 소성온도가 기포의 크기분포에 미치는 영향

Fig. 8은 조합물 내의 벤토나이트 첨가량의 증가와

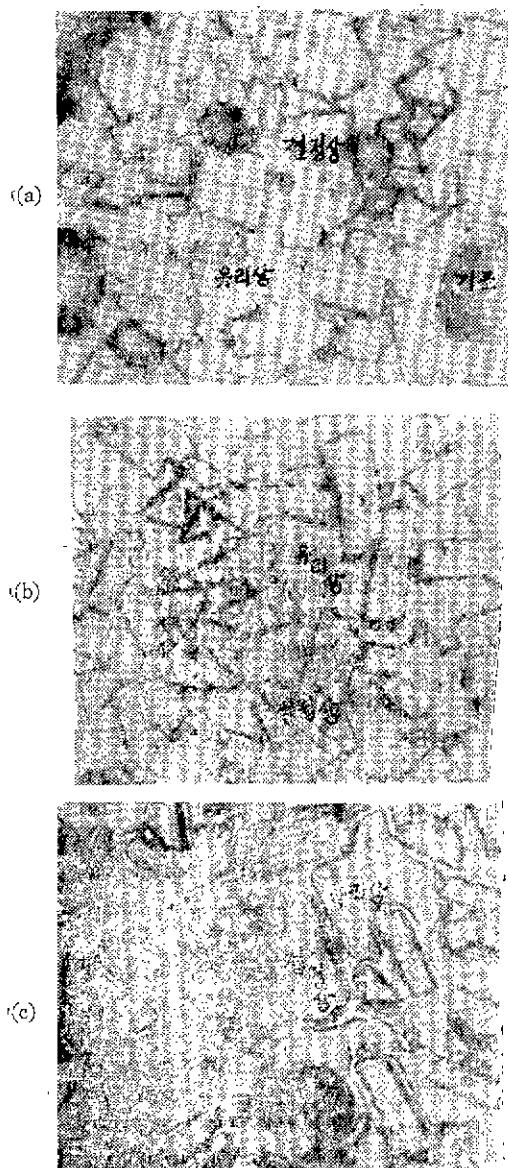


Fig. 7. Micrograph of Etched Specimen. Melilite crystals and pores are seen in glass matrix (X700)

- (a) Batch A fired at 1280°C for 20 min.
- (b) Batch B fired at 1250°C for 20 min.
- (c) Batch C fired at 1230°C for 20 min.

기포생성온도와의 관계를 도시한 것이다.

기포가 처음 생성되는 온도를 원의상 임의로 $3.6\pi\text{cm}^2$ 의 면적에 기포 크기가 0.4~1.2mm인 기포 1000개 이상이 생기는 온도로 정하였으며 온도가 올라감에 따라 기포가 성장하여 큰 기포로 되고 나중에는 파괴되어

기포내의 기체가 방출되므로 그 이상의 온도에서는 옥안으로 관찰할 수 있는 크기의 기포는 생기지 않는다. 따라서 이 온도를 기포·파괴온도로 정하였다.

Fig. 8에 의하면 벤토나이트의 양이 증가할 수록 기포의 생성온도 및 파괴온도가 낮아짐을 알 수 있는 동시에 벤토나이트의 양에 상관없이 기포생성온도나 파괴온도의 차는 40°C 정도임을 알 수 있다.

다시다포유리제조에는 소성온도 유지에 세심한 주의를 필요로 한다. diamond로 자른 시편을 약 3배 정도로 확대하여 사진을 찍고 $3.6\pi\text{cm}^2$ 의 면적에 들어 있는 작은 기포 (0.4mm)에서 큰 기포 (6.0mm) 사이의 기포의 수를 0.8mm 간격으로 하여 세여본 결과를 백분율로 표시하고 이를 Fig. 9~11에 도시하였다.

이 도표에 의하면 각 조성 모두 온도가 증가함에 따라 작은 기포들의 백분율은 줄어들고 큰 기포들의 백분율은 증가하는 것을 알 수 있다.

각 조성에서 온도가 증가함에 따라 기포의 크기분포가 작은 쪽에서 큰 쪽으로 변하는 이유는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 온도증가에 따라 유리상의 양이 증가하므로 점도가 낮아지게 되고 따라서 Testsuro¹⁹⁾가 말한 바와 같이 확산에 의한 기포성장이 촉진된 것으로 생각된다.

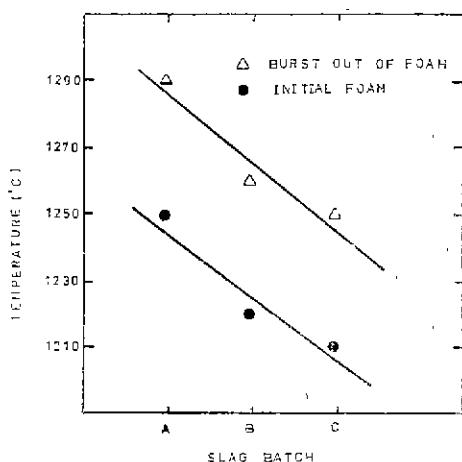


Fig. 8. Foam Formation Temperature Range for Batch A, B and C

그리고 수광재내의 황화물의 분해로 인하여 발생하는 기체 (SO_2 , O_2)는 유리상이 생성되는 온도부터 다포유리에 함유될 것이므로 온도가 증가할 수록 기체의 양이 많아짐과 동시에 기포 성장을 촉진할 것이라고 생각된다.

3.5 소성시간에 따른 기포분포의 변화

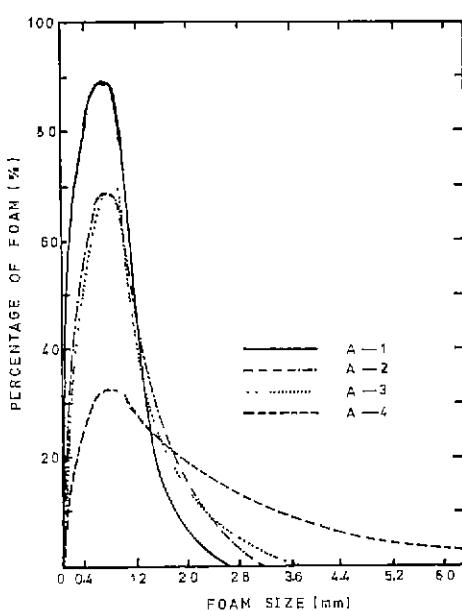


Fig. 9. Foam Size Distribution of Batch A

A-1 : 1250°C 20min soaking
 A-2 : 1260°C 20min soaking
 A-3 : 1270°C 20min soaking
 A-4 : 1280°C 20min soaking

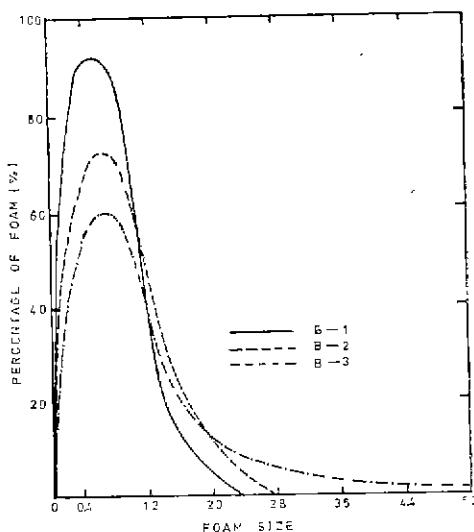


Fig. 10. Foam Size Distribution of Batch B

B-1 : 1220°C 20min soaking
 B-2 : 1240°C 20min soaking
 B-3 : 1250°C 20min soaking

소성시간에 따른 기포의 크기분포 변화를 조사하기 위해 조합물의 조성 A를 1250°C에서 10분부터 40분

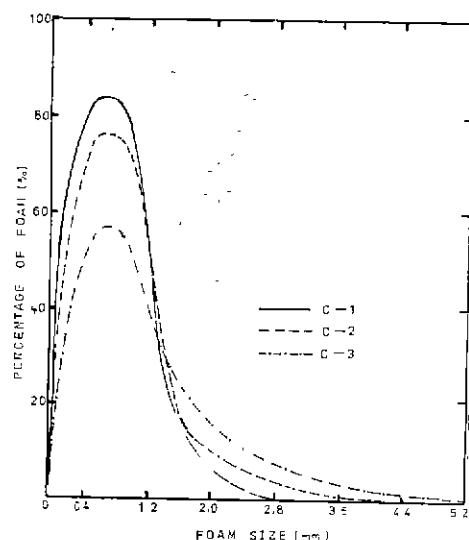


Fig. 11. Foam Size Distribution of Batch C

C-1 : 1220°C 20min soaking
 C-2 : 1230°C 20min soaking
 C-3 : 1240°C 20min soaking

까지 소성시간을 변화시켜 소성한 시편의 기포의 크기 분포에 대한 백분율을 Fig. 12에 수록하였다.

Fig. 12에 의하면 소성시간이 10분에서 40분으로 걸어질 때 따라 기포의 크기분포가 큰 쪽으로 변하고 있으나 온도변화에 의한 기포의 크기 분포 변화보다는 현저하지 못한 것을 알 수 있다.

소성시간이 걸어지는 것은 온도증가와 마찬가지로 발생한 기체의 양도 증가하고 유리상의 양도 증가시킨다고 생각된다.

그러나 소성시간에 의한 유리상의 증가는 온도증가에 의한 유리상의 증가보다 급격하지 못하기 때문에 점도가 시간이 증가함에 따라 별로 감소 하지 못해서 Fig. 12에서 보는 바와같이 크기가 2.8-3.6mm 이상의 기포는 40분 소성한 조합물 A-1-40에서 형성되지 않은 것으로 생각된다.

그러므로 실제로 다포유리를 제조할 때 기포의 크기를 조정하기 위해서는 일정한 소성온도에서 소성시간을 변화시키는 것이 소성온도를 변화시키는 것보다 쉬울 것이다.

4. 결 론

- 수평제에 들어 있는 금속황화물을 소성과정에서 산화 및 분해 반응을 거쳐 SO_2 로 되고 이들이 기포를 형성시킨다.
- 기포형성 온도는 벤토나이트의 첨가량이 증가함에

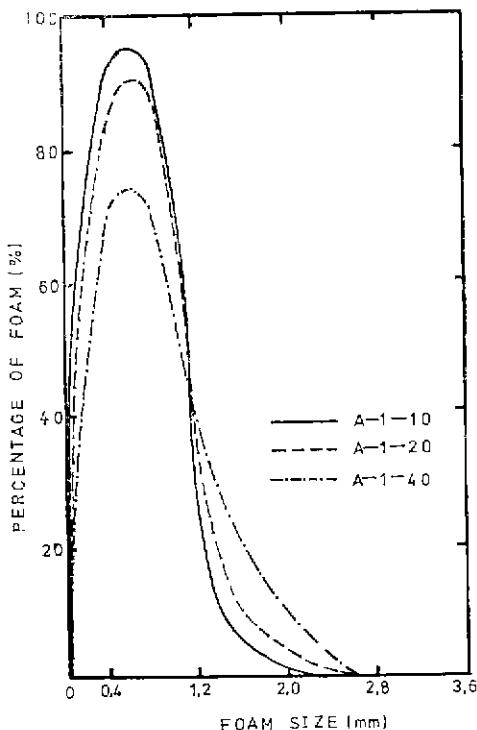


Fig. 12. Foam Size Distribution vs. soaking time

A-1-10 : 1250°C 10min soaking

A-1-20 : 1250°C 20min soaking

A-1-40 : 1250°C 40min soaking

마라 낮아지고 대개 기포 형성온도에서 만들어진 기포가 온도가 높아짐에 따라 성장하여 기포 형성 온도보다 40°C 높은 온도에서는 모든 기포는 파괴된다. 본 실험의 조성범위에서의 기포형성 온도는 1220°C-1280°C이다.

- 3) 광재다포유리는 소성온도에 따라 대략 35%-60%의 유리상과 melilite의 결정으로 matrix를 이루고 있다.
- 4) 소성온도가 높아질 수록 기포의 크기 분포는 넓어지고 소성시간이 길어지는 경우도 같은 현상을 보여주고 있다.

REFERENCES

- 1) F. M. Lea, "The Chemistry of Cement & Concrete", third edition p. 15~16, p. 454~489
- 2) Tooley, "The Handbook of Glass Manufacture", vol. 1
- 3) Merck Index, p. 136, No. 1053

- 4) Marcel Gallai, Hatchard, Cheam, "Production of Foamed Slag and Like Material of Light Material", U.S. Patent 2 778 160
- 5) 이희수, 이응상, "다포초자 세조에 관한 연구" J. Kor. Cer. Soc., vol. 3, No. 1 (1966)
- 6) Frantick Schill, "Method of Making Cellular Glass Bodies", U.S. Patent 3 163 512
- 7) Games, Slayter, "Method of Making Glass Foam", U.S. Patent 3 151 966
- 8) C. J. B. Fincham, F. D. Richardson, "A Stoichiometric Combustion Method for The Determination of Sulphur in Slags", J. Iron & Steel Institute No. 9, p. 53~55 (1952)
- 9) P. Giordano, A. Buri & A. Marotta, "Devitrification of Glass in The Akermanite-Gehlenite System", J. Am. Cer. Soc., vol. 58, No. 7~8 p. 306~311 (1975)
- 10) R. C. Mackenzie, "Differential Thermal Analysis", vol. 2, p. 184~187
- 11) M. W. Davies, B. Kerrison, W. E. Gross, M. J. Robson & D. F. Wichall, "Slag-Ceram, A Glass Ceramic from Blast Furnace Slag", J. of Iron & Steel Institute, vol. 208, p. 348~370 (1970)
- 12) Hideo Minato, Supplementary Paper N-110, "Mineral Composition of Blast-Furnace Slag", V. International Symposium Tokyo, p. 263~269 (1968)
- 13) W. H. Manning, D. D. Billings, A. R. Conroy & W. C. Bauer, "Reduced Sulphur Compound as Melting & Refining Aids for Flint Soda-Lime Glasses", Glass Industry, vol. 48, No. 7, p. 374~380 (1967)
- 14) 박기형, "The Effect of The Slag Particle Size on The Crystallization and Foam Formation in Slag Contained Batch", KAIS (1975)
- 15) 안영필, 삼기남, 고영신, 한상록, "전자현미경에 의한 오염원료 조사연구" (제 2 보) J. Kor. Cer. Soc., vol. 10, No. 1, p. 42~50 (1973)
- 16) R. T. Dehoff, "Quantative Stereology", Chap. 18
- 17) E. F. Osborn, R. C. Devris, K. H. Gee & H. M. Kramer, "Optimum Composition of Blast Furnace Slag as Deduced from Liquidus Data for The Quaternary System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂", J. of Metals N. Y. 6 p. 33~45 (1954)
- 18) T. Morey, "Properties of Glass" p. 142~164

- 19) Tetsuro Izumitani & Ryohei Terai, "Formation and Growth of Bubbles in The Process of Glass Ceramic", *Advances in Glass Technology*, vol. 1, p. 205~216 (1962)