

## 송지암-석회계 ALC에 대한 수열반응 특성 - 배합비에 따른 영향 -

최병현 · 김순환 · 안용관\* · 이종민

요업기술원

선경건설\*

(1992년 6월 10일 접수)

## Hydrothermal Reaction Characteristics on the ALC of Pitchstone-Lime System - Effect of the Various Pitchstone/CaO Ratio -

Byung-Hyun Choi, Soon-Hwan Kim, Yong-Kwan An\* and Chong-Min Lee

Institute of Ceramic Technology

\*Sun Kyong Eng. & Const. Limited

(Received June 19, 1992)

### 요 약

Pitchstone을 열수 중에서 CaO와 반응시키면  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  및 규산칼슘수화물을 생성하면서 팽윤하였다. 따라서 이 성질을 이용하여 90°C에서 gel화한 후 180°C에서 양생하여 ALC를 제조하고, 제조조건에 따른 생성물과 물리적 특성을 조사하였다. 그 결과 pitchstone과 CaO의 배합비가 2 : 1(CaO/SiO<sub>2</sub> mol비=0.81)일 때 경량과 단열성이 우수하였으며, 주결정상은 tobermorite였고, 부피비중 0.75g/cm<sup>3</sup>, 쥐임강도 73 kg/cm<sup>2</sup> 및 열전도율이 0.150 kcal/m·hr·°C인 ALC 제조할 수 있었다.

### ABSTRACT

Pitchstone reacted with CaO in hot water(90°C) and increased its sedimentary volume by forming  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and calcium silicate hydrates. ALC was prepared from gel at 90°C and subsequently autoclaved at 180°C by using the property of swelling and the physical properties of ALC was investigated with experimental conditions. When the ratio of pitchstone/CaO was 2 (CaO/SiO<sub>2</sub> mol ratio=0.81), bulk density, modulus of rupture and thermal conductivity of the ALC were 0.75g/cm<sup>3</sup>, 73 kg/cm<sup>2</sup> 0.150 kcal/m·hr·°C, respectively. The crystalline phase of it was mainly tobermorite. Therefore ALC was turned out to be much lightweighted and good thermal insulation.

### 1. 서 론

규사와 석회를 혼합하여 gel화 시킨 후 autoclave에서 양생하면 경량, 단열 및 내화특성이 우수한 ALC(Autoclaved Lightweight Concrete)를 제조할 수 있다<sup>1-3)</sup>. 이러한 ALC는 스웨덴의 Eriksson이 개발한 후 일본 등에서 많은 연구가 진행되어 왔다<sup>4,5)</sup>.

ALC의 제조방법에는 가장 일반적으로 사용되는 규사,

석회 및 시멘트를 주원료로 하여 slurry 상태로 만든 다음 이 혼합물에 발포성원료인 Al powder를 투입해서 발포화한 후 autoclave에서 양생하여 ALC를 제조하는 방법과 발포제인 Al powder를 사용하지 않고 shirasu perlite, shirasu, fly ash 및 slag를 사용하여 ALC를 제조하는 방법이 있다. 특히 최근에 지역유휴자원의 효율적인 이용측면에서 후자에 대한 연구가 선진국에서는 집중되고 있으나 국내에서는 이에 대한 연구가 거의 없다<sup>6-10)</sup>.

Table 1. Physical Properties of Pitchstone

Phase	TG loss (wt. %)			Surface area (Blaine value, cm <sup>2</sup> /g)	Specific gravity	Refractive index
	0~200°C	200~700°C	700~1000°C			
Glass, Mordenite	7.10	3.56	0.17	4,800	2.18	1.47

Table 2. Chemical Compositions of Pitchstone

Chem. comp.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig.Loss	Total
wt. %	66.50	13.77	1.08	2.74	0.68	2.69	0.92	11.58	99.96

따라서 본 연구에서는 발포제인 Al powder를 사용하지 않고 규산질원료로 화산분출물중 약간의 glass상을 갖고, 광택의 수지상을 갖고, H<sub>2</sub>O±가 5%이상이고, 굴절률이 1.47~1.49이며, SiO<sub>2</sub> 함량이 65% 이상인 pitchstone을 사용하여<sup>11,12)</sup> ALC를 제조하고 제조조건에 따른 생성물, 물리적특성 및 수열반응 mechanism을 규명하였다.

2. 실험방법

본 연구에 있어서 ALC 제조를 위한 출발원료로는 pitchstone과 하소한 CaO를 사용하였다. 이 때 사용한 pitchstone은 원광을 조분쇄기로 분쇄한후, 습식으로 미분쇄하여 blaine 비표면적이 약 4,800 cm<sup>2</sup>/g이 되게끔 하였으며, CaO는 시약급 CaCO<sub>3</sub>를 1000°C에서 4시간 하소하여 사용하였다. 그 물리적 특성과 화학조성은 Table 1과 Table 2와 같다.

ALC 제조는 Fig. 1과 같이 제조하였다. Pitchstone과 CaO를 중량비로 1 : 1(CaO/SiO<sub>2</sub> mol비 즉, C/S=1.64), 2 : 1(C/S=0.81), 3 : 1(C/S=0.54), 4 : 1(C/S=0.41)로 혼합한 후, 혼합된 원료총량에 대한 10배의 물을 90°C로 계속 유지하면서 원료를 투입한 후 2시간 동안 교반하여 gel화 시켰다. Gel화 할 때 원료가 침강하지 않도록 원료를 서서히 교반하였으며, gel화 도중 증발한 물은 열수로 수시 보충하였다.

Gel화한 시료는 실온에서 냉각해서 4°C 인 항온조에서 24시간 동안 유지한 후 팽윤성을 조사하고 성형하였다. 성형할 때 gel화된 시료는 다량의 수분을 함유하고 있기 때문에 이 수분을 제거하기 위하여 진공펌프로 흡인여과와 동시에 50 kg/cm<sup>2</sup>으로 가압하면서 성형하였다. 이 성형체를 습기함(상대습도 100%, 23°C)에서 48시간 저장한 후 autoclave에서 180°C로 24시간 동안 양생을

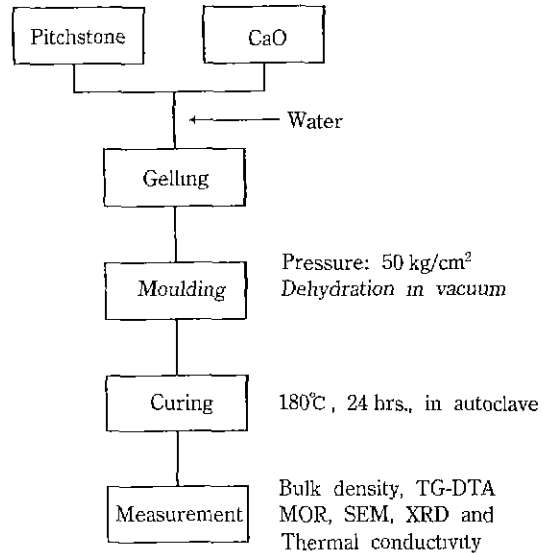


Fig. 1. Flowchart of ALC preparation.

행하였다.

ALC의 특성 측정으로는 팽윤도, X-선 회절분석, 열분석, 꺾임강도, 부피비중, 기공률, 조직관찰 및 열전도도 등을 행하였다. 팽윤도는 gel화 전·후 slurry 침강체적의 비로 계산하였고<sup>2)</sup>. X-선 회절분석은 X-선 회절분석기(Rikagu사, Geiger flex, Japan)로 target는 CuKα였고, filter는 Ni를 사용하였고, 시차열분석 및 열천칭은 열분석기(Rigaku사, TAS-100, Japan)로 10°C/min.의 승온속도로 공기 중에서 gel화 후 및 양생 후의 시료에 대해 행하였다. 꺾임강도는 만능재료시험기(Instrong사, Model 4204, American)를 이용하여 80×20×3(mm)의 시료에 대해 span 길이를 3 cm로 하고, loading speed는 분당 0.5 mm로 하여 3점 꺾임강도 값으로 계산하였으며, 기공률, 부피비중은 KSL 3114의 방법으로 측정하였다.

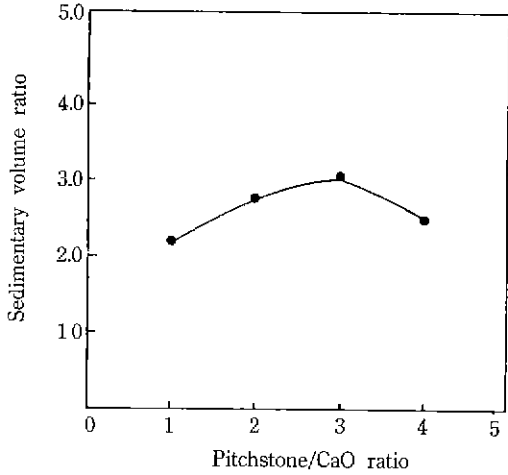


Fig. 2. Effects of sedimentary volume by changing pitchstone/CaO ratio (Gelling condition: 90°C, 2 hrs.).

또한 열전도도는 열전도도측정장치(경도전자공업사, TC-D<sub>1</sub>, Japan)를 이용하여 상온에서 20×20×5(mm)의 시편에 대해 측정하였고, 조직관찰은 주사전자현미경(Akashi사, Model DS130S, Japan)으로 10000배로 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 팽윤도

Pitchstone과 CaO의 배합비에 따라 90°C에서 2시간 gel화 시킨 후 4°C에서 24시간 유지한 경우의 팽윤도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Pitchstone/CaO의 배합비가 3까지는 팽윤도가 계속 증가하는 경향을 보였으며, 3 이상인 경우는 감소하였다. 팽윤도가 증가하는 원인은 pitchstone이 증가함에 따라 pitchstone 중의 SiO<sub>2</sub>와 Ca(OH)<sub>2</sub>가 반응하여 규산칼슘수화물(CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)의 생성량이 많아지기 때문이고<sup>3)</sup>, 감소는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 부족으로 미반응의 pitchstone이 존재하여 팽윤이 적었기 때문이다.

#### 3.2. 열분석

Pitchstone에 CaO를 첨가하여 90°C에서 2시간 gel화 시킨 시료와 gel화 후 180°C에서 24시간 동안 autoclave에서 양생한 시료를 60°C로 건조시킨 후 열분석을 행하여 그 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다.

Pitchstone과 CaO의 배합비를 변화하여 gel화 시킨 경우(Fig. 3), pitchstone의 양이 증가함에 따라 Ca(OH)<sub>2</sub>

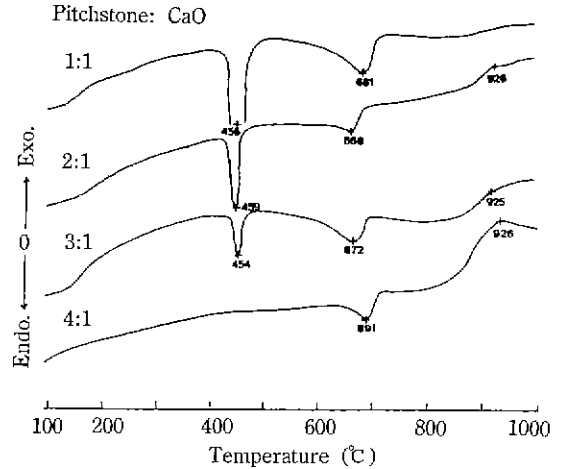


Fig. 3. DTA curves of the different ratios of pitchstone/CaO (Gelling condition: 90°C, 2 hrs.).

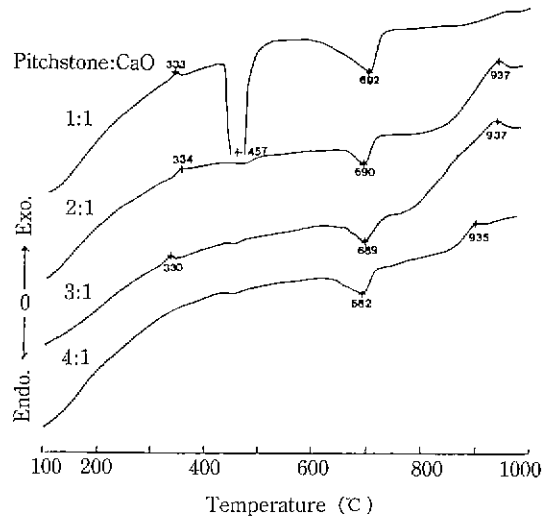


Fig. 4. DTA curves of the different ratios of pitchstone/CaO (Gelling condition: 90°C, 2 hrs., Curing condition: 180°C, 24 hrs.).

의 탈수로 보이는 456°C 부근의 흡열 peak의 강도는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 그 이유는 규산질원료로 사용한 pitchstone의 양이 점차 증가함에 따라 CaO와 열수가 반응하여 생성한 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양이 감소하였는데, 특히 pitchstone과 CaO의 배합비가 4:1(C/S=0.41)인 경우는 pitchstone의 과량으로 CaO와 열수가 반응해서 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>가 거의 존재하지 않아 Ca(OH)<sub>2</sub>의 탈수 peak가 나타나지 않음을 알 수 있었다.

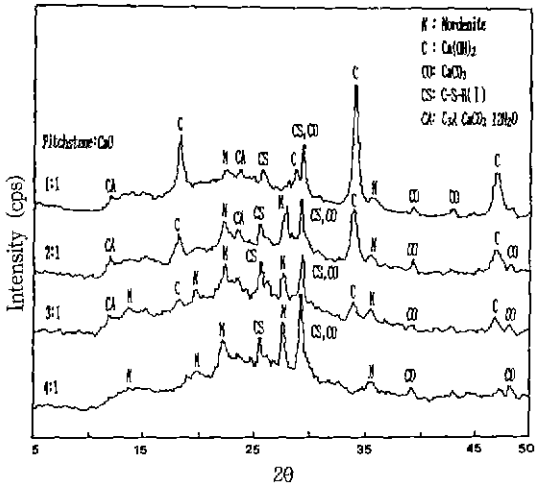


Fig. 5. XRD patterns of the different ratios of pitchstone/CaO (Gelling condition: 90°C, 2 hrs.).

670°C 부근에서의 흡열 peak는 미반응  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 탄산화해서 생긴 저결정  $\text{CaCO}_3$ 가  $\text{CaO}$ 와  $\text{CO}_2$ 로 분해하는 온도이고, 930°C 부근에서의 미미한 발열 peak는  $\text{CSH(I)}$ 가  $\beta\text{-CS}(\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$ 로 전이하는 온도라 판단되는데 이는 Matsuda 등의 결과와 거의 일치하고 있다<sup>2)</sup>.

Fig. 4는 gel화 후 autoclave에서 150°C로 24시간 양생한 경우인데, Fig. 3과 비교해 보면 330°C 부근에서의 발열 peak 생성과 457°C 부근의 흡열 peak 세기는 배합비에 따라 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있는데, 330°C의 발열 peak는 937°C와 함께 11Å tobermorite( $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 이하 tobermorite라 함) 결정상의 열적저동을 나타내고 있다. Tobermorite의 구조는 Si층과 Ca층이 교대로 이루어지고, Ca층에서는 서로 교대로 결정수층이 존재하여 이  $\text{H}_2\text{O}$ 가 출입하는 것에 의해 기본격자면 간격이 11 Å인 층상구조를 갖게 되는데<sup>13)</sup>, 본 연구의 ALC화 과정에서 보면 gel화 과정에서 생성된 Ca가 풍부한  $\text{CSH(I)}$ 형은 150°C 이상에서 양생하면 OH층이 Si층으로 치환되어 기본격자면간격이 팽창하여 tobermorite를 생성하게 된다. 따라서 진자는 tobermorite의 층상구조내의 층간수 탈수이고, 후자는 tobermorite가  $\beta\text{-CS}$ 로 전이하는 온도라 사료된다. 특히 배합비가 1:1(C/S=1.64)인 경우는 937°C 부근에서 발열 peak를 볼 수 없는데 그 이유는 90°C에서 gel화한 후에 pitchstone의 부족으로  $\text{CSH(I)}$ 의 생성량이 적어 autoclave 양생 후의 최종 생성물인 tobermorite 결정상으로서의 전이가 적었기 때문이라 사료된다.

한편  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 탈수 peak는 배합비가 2:1(C/S=

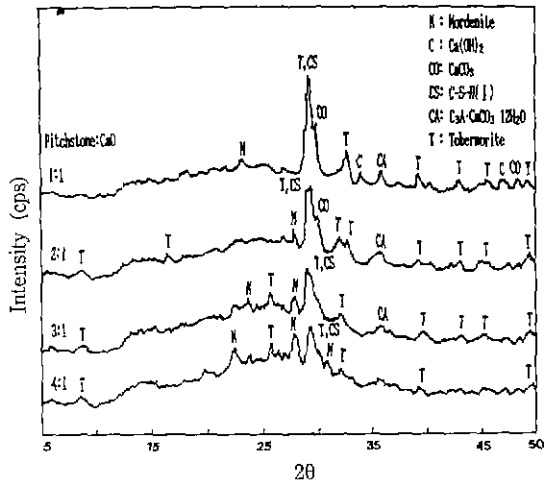


Fig. 6. XRD patterns of the different ratios of pitchstone/CaO (Gelling condition: 90°C, 2 hrs., Curing condition: 180°C, 24 hrs.).

0.81) 이상이 되면서 거의 나타나지 않았는데, 그 이유는 gel화 중에 반응한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 pitchstone 중의 약 66.5% (중량비) 함유된  $\text{SiO}_2$ 와 반응해서 규산칼슘수화물을 거의 생성하였기 때문이다.

### 3.3. X-선 회절분석 및 미세구조 관찰

Fig. 5와 6은 pitchstone과  $\text{CaO}$ 의 배합비에 따라 90°C에서 2시간 gel화한 시료와 180°C로 24시간 동안 autoclave에서 양생한 시료에 대한 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다.

gel화 후에 생성된 결정상으로는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CSH(I)}$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{CaCO}_3$  등으로 나타났다. Pitchstone의 양이 증가함에 따라  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  결정상이 감소하고  $\text{CSH(I)}$  결정상이 증가하여, pitchstone과  $\text{CaO}$ 의 배합비가 4:1(C/S=0.41)인 경우는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  결정상의 peak가 거의 보이지 않고  $\text{CSH(I)}$  결정상이 뚜렷하게 나타났다. 또한 pitchstone이 미반응상태로 일부 존재하고 있음을 알 수 있었는데 이와 같은 X-선 회절분석 결과는 32에서 언급한 열분석의 결과와 일치하고 있었다.

Autoclave에서 양생한 경우는 주결정상이 tobermorite였는데, 배합비가 증가함에 따라 미반응  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 감소하고 tobermorite의 생성량은 증가하였으나, 배합비가 4:1(C/S=0.41)인 경우는 pitchstone이 미반응상태로 상당량 존재하고 있음을 알 수 있었다.

한편 각 배합비에 따라  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

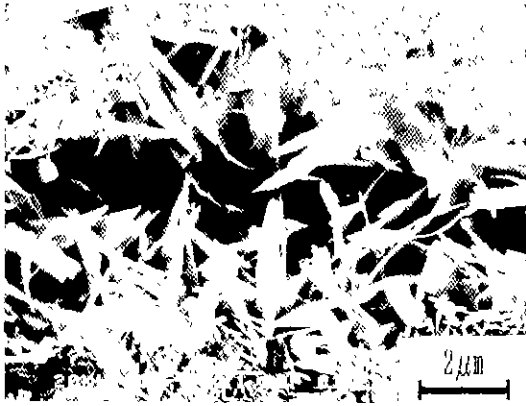


Fig. 7. SEM photograph of the ALC cured at 180°C for 24 hrs. (Pitchstone/CaO=2).

결정상이 존재하였는데, 이는 출발물질인 pitchstone의  $Al_2O_3$ 가 CaO와 반응하여 생성된  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$ 가 공기 중의  $CO_2$  gas에 의해 탄산화되어 생성된 것으로 판단된다. Hara 등에 의하면 소량의  $Al_2O_3$ 는 tobermorite의 결정화를 촉진시키지만 다량의  $Al_2O_3$ 는 결정화를 저해한다고 보고한 바 있는데<sup>13</sup>, pitchstone 중에 포함되어 있는  $Al_2O_3$ 는 다량으로 함유되어 있어(14wt.%) 11 Å tobermorite 결정상을 생성하는데 약간 방해할 것으로 생각되나 이에 대한 연구는 더 많은 고찰이 있어야 될 것으로 사료된다.

Fig. 7은 pitchstone과 CaO의 배합비를 2 : 1(C/S=0.81)로 하여 autoclave에서 양생시킨 ALC에 대해 주사전자현미경으로 미세조직을 관찰한 것이다. 중앙에 laths상이 잘 발달되어 있고, 그 주위에 fibre상이 존재되어 있다. Taylor 등과 光田式의 보고에 의하면 11 Å tobermorite 결정상은 laths상 또는 plate상이고, CSH(I)는 주름진 foil상 또는 fibre상이 나타난다고 보고한 바 있는데<sup>13,14</sup>, 전술한 바와 같이 X-선 회절분석 결과 배합비가 2 : 1(C/S=0.81)일 때 tobermorite와 CSH(I) 결정이 주결정상이므로 조직사진과 거의 일치함을 알 수 있었다.

3.4. 물리적 특성

Table 3. Properties of ALC with the Various Pitchstone/CaO Ratios

Pitchstone/CaO ratio	Sedimentary volume ratio	Major phase	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	MOR (kg/cm <sup>2</sup> )	Thermal conductivity (kcal/m·hr·°C)
2	2.8	Tobermorite	0.75	73	0.150
3	3.0	Tobermorite	0.74	69	0.165

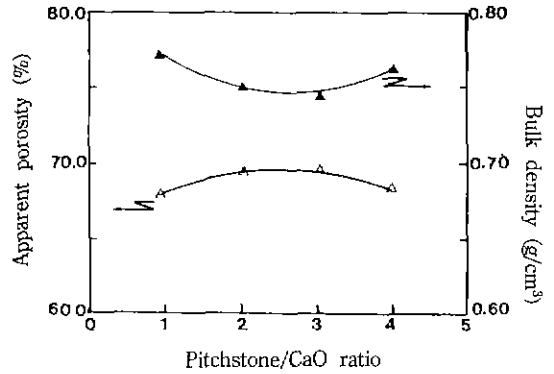


Fig. 8. Apparent porosity and bulk density of the ALC versus pitchstone/CaO ratio (Gelling condition: 90°C, 2 hrs., Curing condition: 180°C, 24 hrs.).

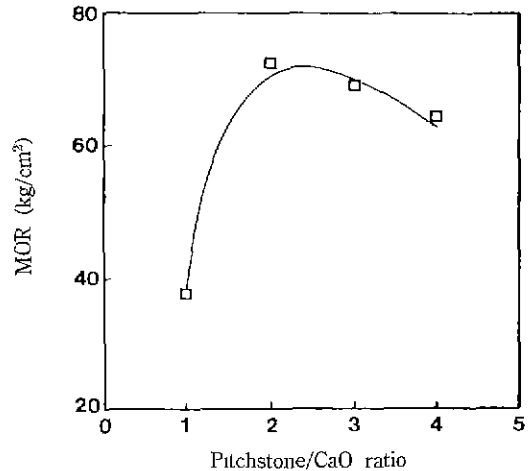


Fig. 9. Modulus of rupture versus pitchstone/CaO of ALC (Gelling condition: 90°C, 2 hrs., Curing condition: 180°C, 24 hrs.).

Gel화한 후 autoclave에서 양생시킨 시료를 항량건조하여 측정된 부피비중과 기공률을 Fig. 8에 나타내었다. 부피비중과 기공률은 배합비가 3까지 증가함에 따라 감소와 증가의 경향을 나타내었는데, 부피비중은 배합비가 2와 3일때 낮은 값을, 기공률은 배합비가 2와 3일때 높은

값을 거의 비슷하게 나타내었다. 이와 같은 부피비중과 기공률이 ALC의 경량과 단열특성을 나타내는 것이다.

Fig. 9는 90°C에서 2시간 gel화 시킨 후 autoclave에서 180°C로 24시간 양생하여 제조한 ALC를 60°C로 항량 건조하여 3점 꺾임강도를 측정한 결과를 나타낸 것이다. Pitchstone과 CaO의 배합비가 1:1(C/S=1.64)인 경우 꺾임강도는 40 kg/cm<sup>2</sup>이하였으나, 배합비가 1:1(C/S=1.64) 이상으로 증가하는 경우는 64 kg/cm<sup>2</sup> 이상이었는데, 배합비가 2:1(C/S=0.81)인 경우 가장 높은 값인 73 kg/cm<sup>2</sup>을 나타내었다. 따라서 부피비중이 낮고, 높은 강도값을 나타내는 것은 3.3의 X-선 회절분석 및 미세구조 관찰에서 언급한 바와 같이 규산칼슘수화물을 autoclave에서 180°C로 양생하면 tobermorite를 생성하였기 때문이다<sup>3,10)</sup>.

열전도율은 ALC의 단열특성을 나타내는 중요인자이므로 이를 측정하여 Table 3에 나타내었다. 배합비가 2:1(C/S=0.81)일 때 0.150 kcal/m·hr·°C의 낮은 값으로 단열성이 우수하였다.

따라서 ALC의 물리적 특성을 종합해 볼 때, pitchstone과 CaO의 배합비가 2:1(C/S=0.81)일 때 가장 양호한 ALC의 물리적 특성을 나타내었다.

한편 본 연구와 같이 화산분출물을 이용하여 Al을 발포화 하지 않고 연구한 경우는 Hara 등에 의해 보고된 바 있는데, Hara의 경우는 shirasu 주광물의 52~78%가 glass질이고, SiO<sub>2</sub> 성분이 65~75%였을 때 팽윤성이 높고 경량성, 단열성이 우수하다고 하였다<sup>2)</sup>. 그런데 본 연구에서 사용한 pitchstone은 약간의 비정질과 결정질의 mordenite로 구성되어 있어, 위에서 언급한 바와 같은 ALC로서 우수한 특성을 나타낼 것으로 보아 Hara의 연구와는 또 다른 결과를 나타내고 있음을 알 수 있었다. Pitchstone과 shirasu의 팽윤 및 증기양생 반응의 차이 점은 glass질이 풍부한 shirasu는 결정질 SiO<sub>2</sub>를 갖는 규사보다 열수(90~100°C) 중에서 석회와 반응하기 쉬워 규산칼슘수화물을 생성하면서 팽윤하지만, autoclave 양생조건(180°C 부근)하에서는 오히려 석회와의 반응성 및 경화성 즉, tobermorite화 되는 경향이 낮다. 따라서 본 연구에서 사용한 pitchstone은 결정질의 mordenite와 약간의 glass질을 함유하고 있기 때문에 팽윤성은 shirasu와 비슷하지만, 결정질의 mordenite에 의한 수화반응성은 더욱더 우수하기 때문에 경량성 및 단열성이 우수한 것으로 판단되나<sup>5)</sup>, 이에 대한 기구의 규명은 더 많은 연구가 필요하다.

본 연구의 ALC 특성을 나타내는 수화반응 mechanism은 gelling과 curing으로 구분되는데, 전자는 pitch-

stone과 CaO가 열수와 반응하여 Ca(OH)<sub>2</sub>나 CSH gel로 생성되면서 팽윤하고, 또한 CSH(I) 결정상으로 전이된다. 후자는 CSH(I)가 층상구조인 11 Å tobermorite 결정상으로 전이하고, 일부는 결정화도가 낮은 CSH(I) 형태로 남아 있다. 이와 같은 생성 mechanism은 앞에서 언급한 3.1, 3.2 및 3.3의 분석을 통해서 확인할 수 있었다. 따라서 이 mechanism을 통하여 제조된 ALC는 높은 강도를 나타내고 경량 및 단열특성이 매우 우수함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Pitchstone과 CaO를 열수 중에서 gel화 시킨 후 180°C에서 양생하면

1. Gel화 과정에서 CaO가 열수와 반응하여 Ca(OH)<sub>2</sub>를 생성하고, 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>는 pitchstone 중의 SiO<sub>2</sub>와 반응하여 규산칼슘수화물을 형성하면서 팽윤하였다.

2. Gel화 과정에서 생성된 규산칼슘수화물은 autoclave에서 양생중에 laths 및 fibre 상의 11 Å tobermorite 결정상을 생성하였다.

3. Pitchstone과 CaO의 배합비에 따라 ALC를 제조하였을 경우

(1) 배합비가 3:1(C/S=0.54)일 때 팽윤성은 가장 높고 부피비중은 가장 낮은 값을 나타내었으나, 강도와 열전도율은 2:1(C/S=0.81)일 때가 우수하였다.

(2) 배합비가 2:1(C/S=0.81)일 때 부피비중, 꺾임강도, 기공률 및 열전도율은 각각 0.75 g/cm<sup>3</sup>, 73 kg/cm<sup>2</sup>, 69.1% 및 0.150 kcal/m·hr·°C 였다.

#### REFERENCES

1. 原尚道, 井上憲弘, 松田應作, "80~100°C におけるシラス-石灰系水熱反應," 窯協, 87(2), 86-94 (1979).
2. 原尚道, 井上憲弘, 松田應作, "シラス-石灰系 ALCについて," Gypsum & Lime, 110, 26-30 (1971).
3. 松田應作, 原尚道, 井上憲弘, 龜井秀一, "熱水前處理によるシラス-石灰系 ALCの輕量化," 加工試報告, 2, 62-68 (1969).
4. 多田眞作, "オートクレーブ起泡コンクリート(ALC)," Gypsum & Lime, 222, 27-34 (1989).
5. 原尚道, 井上憲弘, 松田應作, 龜井秀一, "シラス-石灰系 ALCの諸特性," 九工試報告, 4, 226-232 (1970).
6. 永井彰一郎編, "新しい工業材料の科學(B-7)-新輕量建設材料," 金原出版社, 130-180, 東京, (1967).
7. 井上憲弘, 原尚道, 松田應作, 早瀬英村, "シラスペライトを利用した ALC について," セメント技術年報 X X

- V III, 364-367 (1974).
8. 松田應作, 原尚道, 井上憲弘, 案納美代子, “オートクレブ硬化體のケイ酸質原料としてのシラスについて,” *セメント技術年報 X X II*, 485-490 (1968).
  9. J. M. Bijen, “Manufacturing Processes of Artificial Lightweight Aggregates from Fly Ash,” *International J. Cement Comp. & Lightweight Concrete*, **8**(3), 191-199 (1986).
  10. 井上憲弘, 原尚道, “石灰, セッコウ存在下におけるフライアッシュのゲル化ならびに硬化特性,” *丸工試報告*, **31**, 1999-2004 (1983).
  11. 浜野健也, “天然 ガラスと ペーライト(1),” *窯協*, **73**(1), 64-68 (1965).
  12. 浜野健也, “天然 ガラスと ペーライト(2),” *窯協*, **73**(2), 32-37 (1965).
  13. H. F. W. Taylor, “The Chemistry of Cements,” Academic Press, London and New York, Vol. 1, 2 (1964).
  14. 光田武, “ファイソセラミックスの活用(part 2)-建材システムへの利用,” 大河出版社, 208-229 (1986).
  15. 宇田川, 重和, “オートクレブの中を のぞいたら,” *セラミックス*, **13**(7), 542-552 (1978).