

점토광물을 혼화재로 활용키 위한 특성 분석에 관한 연구

A Study on the Using ClayMineral as an Admixture about Componential Analysis

임도순*
Yim, Do-Sun

류현기**
Ryu, Eyun-Gi

Abstract

Although the clays were one of the major materials of building constructions, presently, its functions are lesser and the cements take its place as building materials. however, the IAQ problems such as CO₂ increase, Rn gas and VOCs occurrence should be imperative from production and construction processes of the cements.

This study aims to develop the alternate clay compounds to cements and analyze its properties by experimental tests. For the study, the claymineral of Chungchong-bukdo 10 areas are used. The chemical and structural properties are experimentally analyzed and the pozzolan reaction possibilities of clays are executed.

키워드 : 점토광물, 포졸란, 혼화재, 콘크리트, CO₂ 저장
Keywords : ClayMineral, Pozzolan

1. 서론

1.1 연구의 목적

오늘날 건축구조물은 시멘트를 주재료로 하여 콘크리트 구조체로 축조되는데, 시멘트는 에너지 다중 소비와 CO₂ 다량 배출 산업으로써 대기 환경오염의 심각성에 따른 (교토의정서 발효) CO₂의 저장 대책이 절실히 요구되고 있다. 시멘트 사용량을 5%정도 감소시킴으로써 75×10⁶ton의 CO₂ 절감효과를 기대할 수 있으며, 혼화재료로써의 적절한 사용이 효과적인 감소방안의 일환이라고 보고되고 있다.

혼화재료는 콘크리트의 성능 개선 및 시멘트 사용량을 줄이기 위하여 사용되고 있으며, 콘크리트에서 발생되는 환경오염 물질을 줄이기 위하여 천연의 점토광물 중 황토가 혼화재료로 활용하는 방안이 제시되어져 있으며, 풍화에 의하여 생성되는 점토광물이 많이 매장 및 산재 되어 있음에도 이에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 천연의 점토광물을 콘크리트용 혼화재료로써의 사용가능성을 판별하기 위하여, 충북 도내의 지질도를 분석하여 시료의 채취 위치를 선정 후, 성분 및 결정 분석을 통하여, 점토광물의 물리 및 화학적 특성을 분석하고, 포졸란 반응 가능성을 실험을 통하여 규명함으로써 콘크리트의 성능을 개선 할 수 있는 혼화재료로써의 활용 가능성을 분석, 검토하고자 한다.

2. 실험 계획 및 방법

2.1 실험계획

본 연구의 실험 계획은 표 2.1과 같으며, 사용재료는 충북지역의 지질도 분석을 바탕으로 충북 내 10개소¹⁾의 지역을 선정하여 현장 답사 후 시료를 채취하여, 채취한 시료에 대하여 밀도를 분석하도록 하며, No.50체로 체가름 한 시료의 분말도 및 입도 분석을 통하여 채취 지역별 점토광물의 풍화 상태를 확인하도록 한다.

미분으로 제작한 시료에 대하여는 표2.2와 같이 850℃로 가열한 시료(소성후)와 가열하지 않은 시료(소성전)에 대하여 화학성분의 변화를 파악하고, 소성전 시료에 대하여는 TG-DTA 분석을 실시함으로써 온도변화에 따른 열량 및 중량변화를 동시에 측정하도록 한다.

포졸란 반응 가능성 실험은 850℃로 소성한 시료(소성후)와 소성전 시료에 대하여 포졸란 반응가능성을 유도하기 위한 수산화칼슘(Ca(OH)₂)의 생성을 위하여 석회(CaO)를 일정 비율로 혼합하여 표 2.3과 같이 계획된 재령에서 분석하도록 한다.

1) 시료의 채취 위치에 따른 약호표기(충북 도내)

·제천시 송학면 - JC	·단양군 어상천면 - DY
·음성군 소이면 - ES	·괴산군 장연면 - KS
·충주시 엄정면 - CJ	·영동군 상촌면 - YD
·진천군 백곡면 - JINC	·보은군 탄부면 - BET
·보은군 산외면 - BES	·청원군 북일면 - CW

* (주)원진측사사무소 기술연구소, 공학석사
** 충북대학교 건축공학과 교수, 공학박사

표 2.1 시료의 제작 과정

순서	시료의 제작 과정	비고
I	원토의 채취	충북 지역 내 10개소 선정
II	No.50체 통과시료 제작	습식방법에 의하여 제작 후 건조
III	미분제작	Ball Mill 사용하여 비표면적 $4000 \pm 500(\text{cm}^2/\text{g})$ 으로 제작

표 2.2 물리·화학적 분석

시료의 종류		실험사항
원토		밀도
No.50체 통과시료		분말도, 입도 분석
미분	소성전	화학성분, X-RD회절분석, TG-DTA
	소성후	화학성분, X-RD회절분석

표 2.3 포졸란 반응 가능성 분석

사용재료	배합비(%)	실험사항	재령
	Ad : 석회		
소성 전·후	85 : 15	물풀림성 분석	1,3,7,14,28,56일 재령
		pH 측정	
		X-RD 회절분석	

※ Ad: 점토광물 미분

2.2 실험 방법

채취한 시료에 대한 기초적 물성 실험은 KS F 2504 「잔골재의 밀도 및 흡수율 시험방법」에 의하여 원토에 대한 밀도를 측정하도록 하며, KS L 5106 「공기투과장치에 의한 포틀랜드 시멘트의 분말도 시험방법」에 의하여 측정하도록 하고, X-RD 회절 분석은 D-500기종, TG-DTA분석은 TGA/DSC 분석기를 이용하여 측정하도록 한다.

포졸란 반응 가능성 실험은 육안에 의한 물풀림성 분석과 HM-20P측정기를 이용한 알카리 용출량 pH값을 측정하도록 하며, 재령 28일에서 포졸란 반응에 의한 수화생성물 확인을 위하여 X-RD 회절분석을 실시하도록 한다.

3. 실험 결과 및 분석

3.1 물리적 특성

3.1.1 밀도

그림 3.1은 시료의 채취 지역에 따른 밀도를 나타낸 그래프로써, 대부분의 지역에서 평균 $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ 정도로 나타났으며, KS 지역에서 $2.94\text{g}/\text{cm}^3$ 로 가장 크고, 다음으로 DY지역에서 $2.73\text{g}/\text{cm}^3$ 으로 평균밀도보다 높게 나타났다. 반면에 ES지역이 $2.54\text{g}/\text{cm}^3$, JC지역이 $2.36\text{g}/\text{cm}^3$ 정도로 평균 밀도보다 다소 낮게 나타났다.

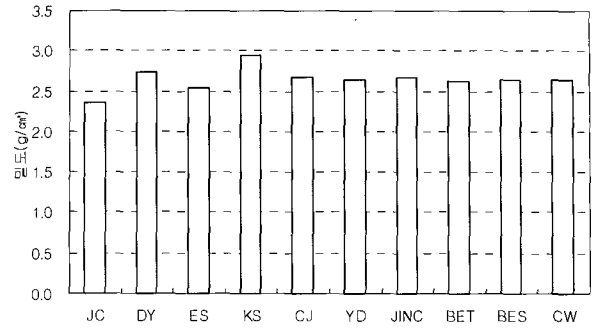


그림 3.1 시료의 채취 지역에 따른 밀도

3.1.2 분말도 및 입도분포

그림 3.2는 No.50체를 통과하는 시료의 분말도를 나타낸 것이다.

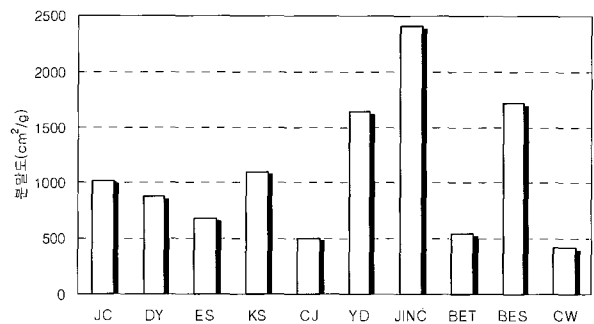


그림 3.2 시료의 채취 지역에 따른 분말도

JINC지역에서 $2406\text{cm}^2/\text{g}$ 으로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 BES지역 $1712\text{cm}^2/\text{g}$, YD지역 $1638\text{cm}^2/\text{g}$ 정도로 평균보다 높게 나타났으며, KS 및 JC지역에서 $1000\text{cm}^2/\text{g}$ 정도로 나타났으며 그 외의 지역에서는 평균 이하의 분말도를 나타내었다.

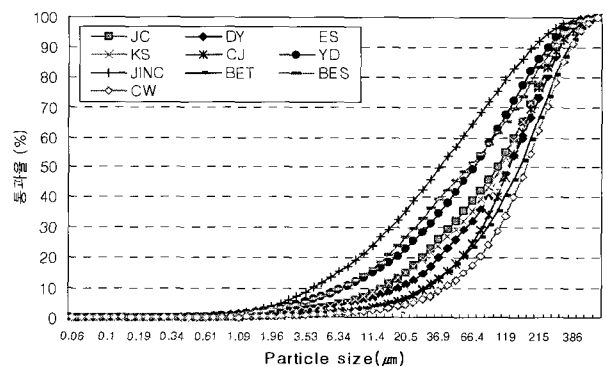


그림 3.3 시료의 채취 지역에 따른 입도 분석

그림 3.3은 시료의 채취 지역에 따른 입도분포를 나타낸 그래프로써 JINC지역의 점토광물에서 미립분을 많이 함유하고 있는 것으로 나타났고, BES, YD지역 입자의 통과비율이 유사하게 나타났으며, 다음으로 JC, KS, DY, ES, CJ, BET지역 순으로 나타났다. CW지역에서는 동일 크기의 체에 대하여 통과비율이 가장 적은 것으로 나타났다.

3.2 화학적 특성 분석

3.2.1 화학 성분 분석

표 3.1과 3.2는 시료의 채취 지역에 따른 소성 전·후의 화학 성분을 나타낸 것이다.

소성전 화학성분은 DY지역을 제외한 모든 지역에서 SiO₂의 성분이 가장 많이 나타났고, Al₂O₃, Fe₂O₃의 성분이 다음으로 많이 나타났으며, SO₃성분은 모든 지역에서 나타나지 않았다. Na₂O의 성분은 DY, JINC, CW지역에서 함유하고 있는 것으로 나타났다. 특히, DY지역에서 강열감량(Ignition On Loss; LOI)이 높게 나타났는데 이는 점토광물 중에 CaO와 MgO성분이 다량 함유되어 나타난 결과로 사료된다.

표 3.1 시료의 채취 지역별 소성전 화학성분

시료	화 학 성 분(%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
JC	50.97	29.59	5.25	1.84	0.98	-	2.32	-	9.05
DY	6.81	3.08	1.48	28.05	17.58	-	0.48	0.04	42.49
ES	48.36	30.20	6.11	0.36	0.83	-	3.02	-	11.12
KS	49.28	11.81	5.14	16.00	8.22	-	1.94	-	7.60
CJ	46.25	20.10	8.67	4.13	1.98	-	2.27	-	4.88
YD	49.53	18.91	8.04	-	0.94	-	2.60	-	8.27
JINC	55.76	18.36	6.62	-	1.28	-	2.61	0.12	7.74
BET	54.84	22.05	3.93	1.77	1.96	-	2.25	-	5.96
BES	54.04	15.76	5.97	-	0.93	-	2.07	-	8.35
CW	60.65	20.89	6.25	1.66	0.60	-	2.31	2.43	4.59

소성 후 화학성분의 분석은 점토광물을 전기로에서 850℃로 2시간 소성하여 공기 중에서 급랭시켜 제작한 시료에 대한 분석 결과로써 모든 시료에서 소성전의 시료에 대한 화학성분과

다소 차이를 나타냈으며, 특히 SO₃와 Na₂O 성분이 새롭게 나타났는데, 이는 점토광물의 조성 성분 중 일부가 기체로 방출되고 고온에 의한 새로운 결정상의 열분해, 결정전이, 용해 등에 의하여 나타난 결과로 사료된다. 소성전 시료에서 강열감량이 크게 나타난 DY지역에서는 소성 후 급랭한 결과 강열감량이 크게 저하하는 것으로 나타났는데, 이는 890℃ 정도에서 CO₂가 1기압을 초과함으로써 열분해에 의한 CO₂가 기화하여 나타난 결과로 판단된다.

표 3.2 시료의 채취 지역별 소성후 화학성분

시료	화 학 성 분(%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
JC	59.23	27.97	5.66	2.55	1.22	0.14	2.68	0.36	0.18
DY	8.53	8.50	1.48	37.03	23.56	0.15	0.66	-	21.04
ES	62.13	28.01	5.06	0.21	0.60	0.15	3.49	0.13	0.21
KS	53.42	14.33	5.13	18.15	7.71	0.13	1.68	-	0.60
CJ	54.93	24.51	10.04	4.62	2.14	0.16	2.69	0.71	0.20
YD	59.79	24.79	10.13	0.21	1.08	0.15	3.40	0.09	0.35
JINC	67.97	21.66	6.96	0.18	1.24	0.14	2.61	-	0.22
BET	63.19	25.55	4.38	1.77	0.54	0.12	3.34	0.96	0.15
BES	66.10	21.07	7.87	0.22	1.15	0.18	2.79	0.09	0.49
CW	61.46	23.14	7.50	1.76	0.57	0.14	2.72	2.56	0.15

3.2.2 소성전·후 X-RD 회절 분석

그림 3.5는 시료의 채취 지역에 따른 소성 전·후 X-RD 회절 분석을 나타낸 것이다. JC지역에서는 소성전에 할로이사이트(Halloysite), 규석(Quartz low), 돌로마이트(Dolomite), 백운모(Muscovite)등이 나타났으나, 소성 후에는 돌로마이트, 회장석(Anorthite)등의 피크는 적게 나타난 반면, 할로이사이트의 피

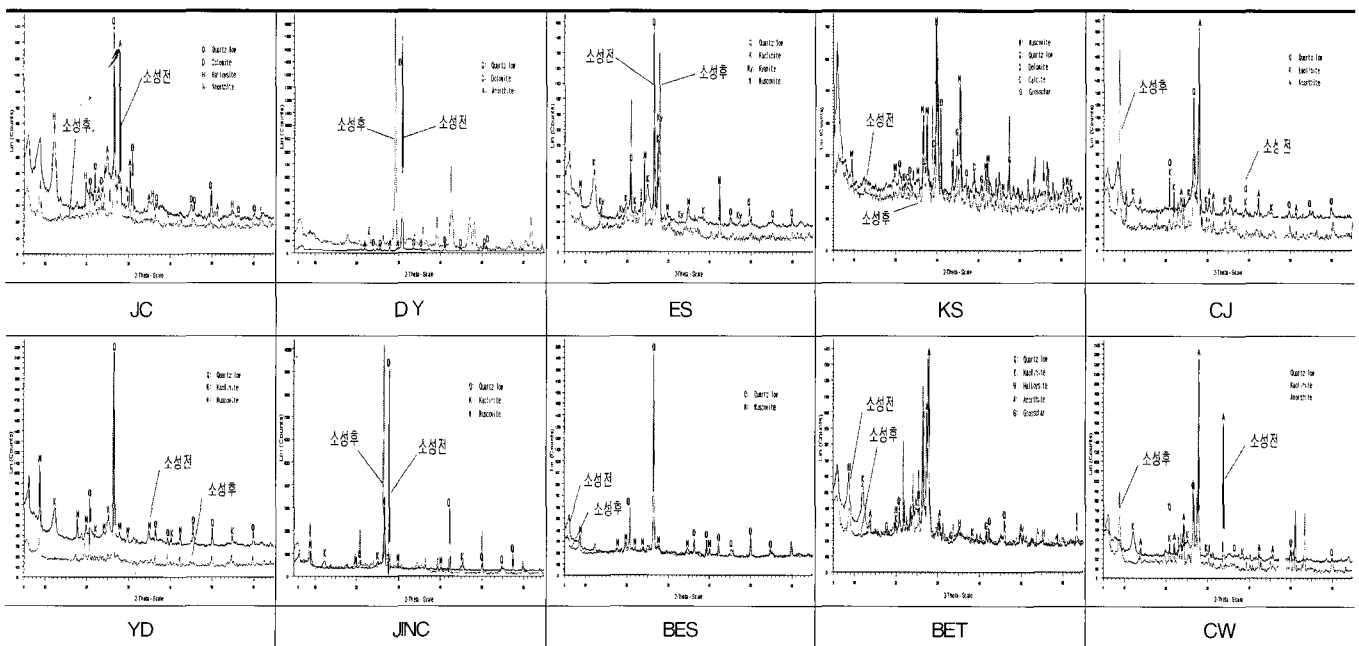


그림 3.5 시료의 채취 지역에 따른 소성 전·후 X-RD 회절 분석

크는 나타나지 않았는데, 이는 할로이사이트에 포함된 nH_2O 분자가 $850^{\circ}C$ 의 고온에 의하여 증발함에 따라서 결정변이를 일으켜 나타난 결과로 사료된다. DY지역에서는 소성전 돌로마이트 피크가 가장 높게 나타났고, 회장석, 규석 등이 나타났는데, 고온으로 소성함에 따라 CO_2 의 기화에 의해 피크가 낮아진 것으로 판단되고, 소성전과 비교한 결과 비결정질의 물질은 없는 것으로 사료된다. ES지역에서는 소성전에 카올리나이트, 운모(Muscovite), 규석 등이 나타났으며, 카올리나이트 성분이 소성 후에 나타나지 않는 것으로 보아 $500^{\circ}C$ 이후 용융 되어 비결정질의 물질로 변화 하면서 X-RD 회절피크가 나타나지 않는 것으로 사료된다. KS지역에서는 소성전에 방해석, 규석, 백운모, 칼사이트 등이 나타났으며, 소성후 운모류의 회절피크 변화가 약간 있었으나, 그 밖의 다른 물질의 피크는 변화 하지 않은 것으로 나타났다. CJ지역에서는 소성전에 나타나는 카올리나이트와 회장석 성분 등의 변화가 소성후에 두드러지게 나타났으며, YD, BES, CW지역에서도 카올리나이트, 할로이사이트 등의 성분이 소성전후 피크의 차이를 나타내고 있어 이는 비결정질의 물질로 변화됨을 알 수 있다.

3.2.3 소성전 시료의 TG-DTA분석

그림 3.6은 시료의 채취 지역에 따른 TG-DTA분석을 나타낸 것이다. 모든 지역의 점토광물에서 $100^{\circ}C$ 정도에서 중량 감소 및 흡열 반응이 진행되었는데, 이는 점토광물에 함유된 잉여수분(H_2O)의 탈수에 의한 것으로 판단된다.

또한 점차 $480\sim 500^{\circ}C$ 정도의 고온으로 소성되면서 DY지역을 제외한 대부분의 지역에서 흡열 및 발열 변화가 급격하게 나타났으며, 중량 감소 변화도 같이 이루어 졌다. 이는 광물 내부에 포함되어 있는 nH_2O 의 결정 수분의 증발에 따른 것으로 급랭처리 하면 비결정질의 물질이 생산됨에 따른 나타난 결과로 사료되며, 카올리나이트, 할로이사이트 성분을 포함한 지역의 점토광물에서 변화가 큰 것으로 나타났다. 특히, DY지역에서는 석회석, 돌로마이트 성분을 주로 포함하고 있어 CO_2 가 $900^{\circ}C$ 정도에서 기화함에 따라, TG-DTA 분석 결과 흡발열 피크가 $900^{\circ}C$ 부근에서 크게 나타남을 알 수 있다. 또한 $950^{\circ}C\sim 980^{\circ}C$ 정도에서는 JC, ES, CJ, JINC, YD, BET, CW지역에서 열량 변화의 발열 피크가 나타나는데, 이는 Kaolinite($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) 성분이 $980^{\circ}C$ 이후 Mullite ($3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$) 상태로 결정상태가 변화하면서 나타난 결과로 사료된다.

3.3 포졸란 반응 가능성 분석

3.3.1 물풀림성 분석

표 3.3은 점토광물의 재령경과에 따른 물풀림성 분석을 나타낸 것으로써 소성전후 시료와 물, 석회(CaO)를 혼합하여 제작한 시편에 대하여 계획된 재령에서 100ml의 물에 24시간 물에 침지하여 육안에 의하여 물풀림성을 확인한 결과이다.

소성전 시료인 경우 재령1일은 모든 지역, 재령3일 및 7일은 JC지역을 제외한 모든 지역에서 풀림현상 및 물이 혼탁해지는 현상을 나타내고 있으며 재령28일 경과 후는 BES지역을 제외한 모든 지역의 시료에서 재령이 경과할수록 안풀림현상을 나타내었다.

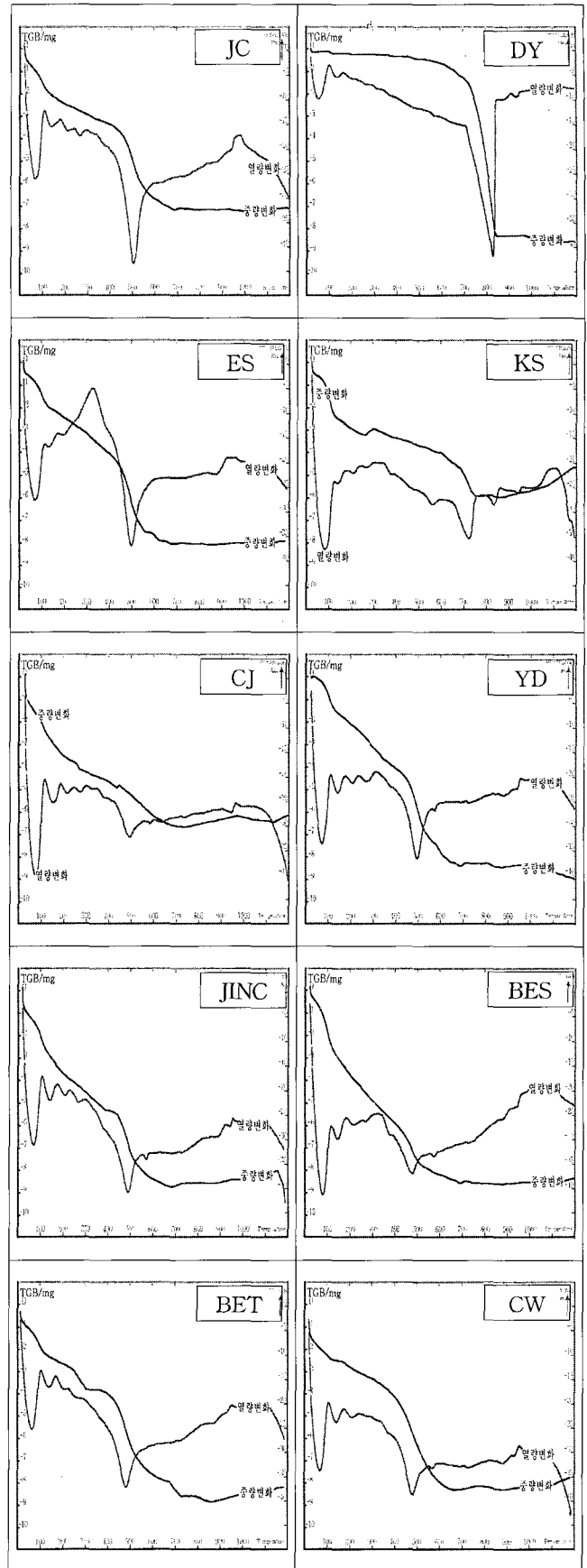


그림 3.6 시료의 채취 지역에 따른 TG-DTA 분석

3.3.3 X-RD 회절분석

그림 3.8은 점토광물의 포졸란 반응 결과를 확인하기 위한 X-RD 회절분석 결과를 나타낸 것이다.

소성전 시료에서 Potlandite($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 성분은 DY 지역을 제외한 모든 지역에서 나타났고, Gismondine($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{H}_2\text{O}$) 성분은 JC, ES, YD, JINC, BES, BET지역에서, Wairakite ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4)\text{O}_{12}\text{H}_2\text{O}$) 성분은 BET지역에서 나타남에 따라 대부분의 지역에서 CaO 와 H_2O 의 수화반응에 의하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성된 것으로 판단되며, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와의 반응에 의하여 생성되는 물질은 Gismodine 및 Wairakite 성분 등으로 나타났다.

소성후 시료에서는 모든 지역에서 Potlandite 성분이 나타났으며, Gismodine 성분은 JC, CJ, BES 지역에서, Yugawaralite 성분은 JINC 지역, Laumontite 성분은 CW지역, Wallastonite 성분은 BET 지역에서 각각 나타났다.

X-RD 회절 분석 결과 소성전·후의 모든 지역에서 포졸란 반응 위한 성분인 Potlandite($\text{Ca}(\text{OH})_2$)가 나타났으며, 소성전 시료에서 포졸란 반응에 의해 생성되는 C-S-H 또는 C-A-S-H 수화 생성물은 Gismondine, Wairakite 성분 등 2가지였으며, 소성후 시료에서 나타나는 수화생성물은 Gismondine, Yugawaralite, Wallastonite, Laumontite 성분 등으로써 소성전 시료에 비하여 다양한 성분이 나타났으며, 이는 소성후 시료가 소성전 시료에 비하여 비결정질의 물질이 더 많이 생성되어 포졸란 반응가능성이 많은 것으로 판단된다. 또한 소성후 시료에 비하여 소성전 시료에서 Potlandite 성분이 많고, 회절 피크도 크게 나타나고 있는데, 이는 Potlandite 성분이 수화반응에 의해 소실되는 것으로 판단된다.

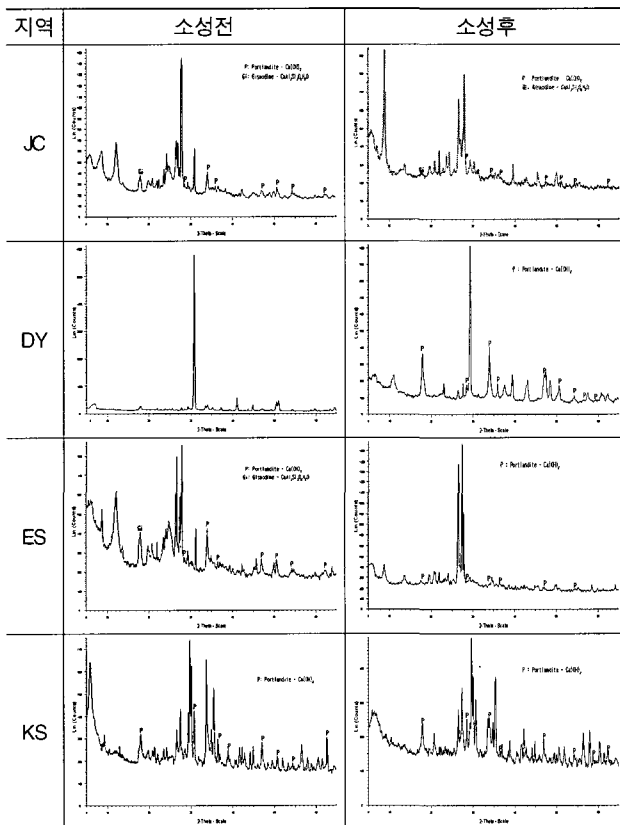


그림 3.8 소성 전·후 점토광물의 X-RD 회절분석(계속)

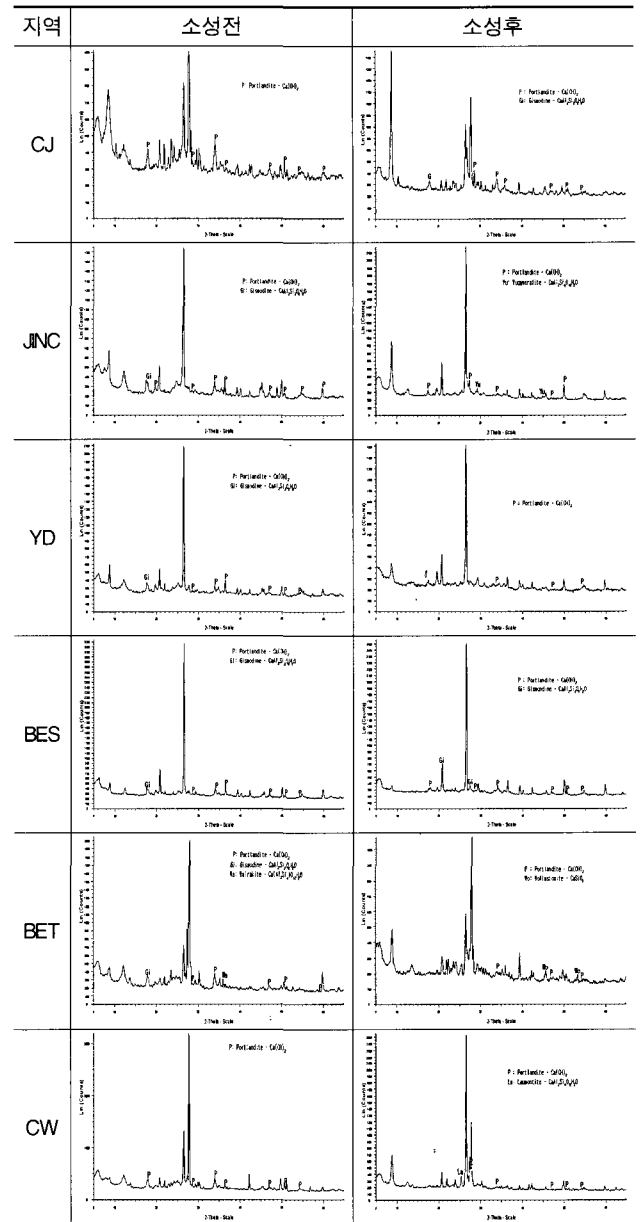


그림 3.8 소성 전·후 점토광물의 X-RD 회절분석

4. 결 론

점토 광물의 콘크리트용 혼화재로써 활용가능성을 판단하기 위한 물리·화학적 분석 및 포졸란 반응 가능성 실험을 한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 밀도는 KS지역과 DY지역에서 평균 2.65보다 높게 나타났고, JC지역과 ES지역에서 평균보다 낮게 나타났다. 분말도 및 입도 분석 결과 JINC지역에서 가장 크게 나타났으며, BES와 YD지역도 다른 지역에 비하여 높게 나타나 미립분의 함유가 많은 것으로 나타났다.
- 2) 화학 성분 분석 결과는 DY를 제외한 다른 지역에서는 SiO_2 성분이 가장 많이 나타났고, 다음으로 Al_2O_3 , Fe_2O_3 의

성분이 많이 나타났다. DY지역에서는 구성 성분이 대부분 CaO와 MgO로 나타남에 따라 소성후 화학성분 분석 결과 고온에서 CO₂의 기화에 의하여 강열감량이 크게 나타난 것으로 사료된다.

3) 소성전 점토광물에 대한 X-RD 회절 분석 결과 Quartz 성분은 모든 지역에서 나타났고, Kaolinite 성분은 6개 지역(ES, CJ, YD, JINC, BET, CW 지역)에서 나타났으며, Muscovite 성분은 5개 지역(ES, KS, YD, JINC, BES 지역)에서 나타났다. Dolomite 성분은 3개 지역(JC, DY, KS 지역)에서 나타났으며, Halloysite 성분은 2개 지역(JC, BET 지역)에서 나타났고, Kyanite 성분은 ES 지역에서, Calcite 성분은 KS 지역에서 각각 나타났다.

소성 전·후 시료의 X-RD 회절 분석 비교 결과 소성전 시료의 모든 지역에서 나타나는 Quartz 성분은 피크의 큰 차이가 나타나지 않았으나, Kaolinite 성분과 Halloysite, Kyanite 성분은 850℃로 소성함에 따라 결정수분의 탈수에 의하여 비결정질화 됨에 따라 회절 피크가 적게 나타나는 것으로 사료된다.

Kaolinite 성분과 Halloysite 성분은 고온 과정을 거쳐 비결정질화 되었을 경우 포졸란 반응이 일어난다고 보고되고 있는 바, 비결정질화에 의한 포졸란 반응성이 있을 것으로 사료된다.

4) TG-DTA 분석 결과 모든 지역에서 100℃ 정도에서 중량 감소 및 흡열반응이 진행된 것은 H₂O 분자의 탈수에 의한 것으로 판단되며, Kaolinite 성분과 Halloysite 성분이 나타나는 지역에서 480℃~500℃ 정도에서 흡열 및 발열 변화가 나타남에 따라 광물 내에 함유하고 있는 n-H₂O의 탈수에 의한 것으로 고온으로 소성시에 결정의 변이를 일으키는 것으로 사료된다. 또한 석회, 돌로마이트를 주성분으로 하는 지역의 시료에서는 고온에 의해 CO₂가 기화함에 따라 흡열 및 발열 피크가 900℃ 정도에서 나타나는 것으로 사료된다.

5) 물플립성 분석 결과 재령경과에 따라 소성전·후 시료의 물플립성에 다소 차이를 나타내고 있으며, 소성후 시료에서 물플립성이 적게 나타난 것으로 보아 포졸란 반응가능성이 있는 것으로 사료된다.

6) 알칼리 용출량 분석을 위한 pH값 측정 결과 단기재령에서는 지역에 따른 차이가 크게 나타나지 않았으며, 재령이 경과함에 따라 pH값이 저하하는 경향으로 나타나 물과 석회에 의해 생성된 수산화 칼슘(Ca(OH)₂)의 포졸란 반응성에 의한 결과로 분석된다.

7) 수화반응에 의한 X-RD 회절 분석 결과 소성전 시료에서는 수화반응에 의해 생성되는 물질로 판단되는 성분, 즉 Gismodine, Wairakite 등의 2가지 성분이 나타났으나, 소성후 시료에서는 수화반응에 의해 생성된 물질, Gismodine, Yugawaralite, Wallastonite, Laumontite 등의 4가지 성분이 나타나고 있어, 소성후 시료에서 포졸란 반응에 의한 수화물의 생성이 더 활발한 것으로 사료된다.

따라서 콘크리트용 혼화제로써 활용하기 위해서는 Kaolinite, Halloysite 성분이 함유된 점토광물을 500℃ 이상에서 소성하여

사용한다면 콘크리트의 성능을 개선할 수 있는 혼화자료로서의 활용 가능성이 있을 것으로 판단된다.

감사의글

본 연구는 2005년도 지역혁신 인력양성사업의 일환으로 한국산업기술재단의 지원에 의해 연구되었음을 감사드립니다

참고 문헌

1. 조병완, 구자갑, 박승국, 이연진, "화산재를 다량 사용한 콘크리트의 특성", 콘크리트학회 학술발표회 논문집, 2005. 5
2. 콘크리트학회, "콘크리트 혼화재료", 기문당
3. 趙成鎮, 朴天緒 嚴大翼, "토양학", 양문사 2003. 12,
4. 충청북도 교육위원회, "충북의 자연·지질·광물자원편", 1985
5. 문희수, "점토광물학", 민음사, 1996.3
6. M. Friás, "The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars", CEMENT AND CONCRETE RESERCH 2000. 2, pp 209~216
7. 김무한, 최희용 외, "황토의 Pozzolan 제조 방법에 관한 실험적 연구", 제5 회 한국 일본 건축재료·시공 Joint Symposium, 2000, 8, pp 117~128
8. 한국 공업 표준 협회, "KS 규준안" KS F 5201, 2002.
9. 김무한, 최희용 외, "시멘트 혼합용 황토 고령토 분말물질 및 그 제조 방법", 한국 전자제 시험연구원, 전자제 2월호, 2000. 2., pp36~54
10. Kim, M.H, Choi, H.Y. etc., "The activating method and effect of Kaolin as a cement admixture", 3rd International Symposium Interchanges in Asia. Feb. 2000. pp 1096-1078
11. 장복기, 정창주, 이종호, 임용무, 荻井康夫, "시멘트 재료 화학", 전남대학교 출판부