

Characteristics of artificial lightweight fine aggregates manufactured by using a vertical fluidizing furnace

Seunggu Kang[†]

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received January 5, 2009)

(Accepted January 19, 2009)

Abstract It was difficult for the existing rotary kiln to fabricate the fine aggregates under 3 mm due to the sticking phenomenon between specimens. In this study, the vertical type fluidizing furnace was designed and manufactured by which the lightweight fine aggregates of specific gravity 1.1~1.7, water absorption 11~19 % could be fabricated from the green body of clay : stone sludge : spent bleaching clay = 60 : 30 : 10 (wt%) without sticking-together happening. The minimum sintering temperature for bloating of aggregates was 1130°C. The specimens sintered over 1140°C showed the typical bloating characteristics of lightweight aggregates and an inner layer was discovered due to widened cracks on a surface. But the crack on a surface did not propagate into a black core area so had no effect on a water absorption of aggregates. The sintering temperature made the thickness of shell and the black core area thin and expanded respectively but the sintering time did not affect the microstructure of aggregates. The water absorption of aggregates decreased with increasing temperature owing to increased amount of liquid formed on a surface. Also sintering time affected a lot on a water absorption because it takes a time to form a liquid, which change the open pores to closed pores by blocking.

Key words Fluidizing furnace, Bloating, Fine aggregates, Specific gravity, Water absorption, Black core

수직형 유동층로에서 제조된 인공경량 세골재의 특성

김승구^{*}

경기대학교 신소재공학과, 수원, 442-760

(2009년 1월 5일 접수)

(2009년 1월 19일 심사완료)

요 약 기존의 로타리 킬른으로는 융착 현상 때문에 3 mm 이하 크기의 세골재를 제조하기 어려웠다. 이를 해결할 수 있는 수직형 유동층로를 설계, 제작하고 이로 부터 점토 : 석분슬러지 : 폐백토 = 60 : 30 : 10(wt%) 조성의 성형체를 소성하여 비중 1.1~1.7, 흡수율 11~19%의 다양한 특성을 갖는 경량 세골재를 제조하였다. 골재를 발포시키기 위한 최소 소성온도는 1130°C이었다. 1140°C 이상으로 소성된 시편은 전형적인 발포 경량골재 특성을 보였으며, 표면에 균열이 크게 벌어져서 내부 층이 드러나 보였다. 그러나 표면에 발생된 균열은 black core 내부로 진행되지 않았기 때문에 흡수율에 영향을 주지 않았다. 소성온도가 증가하면 골재의 shell 두께는 감소하고 black core 영역은 넓어졌으나 유지시간은 미세구조에 큰 영향을 주지 않았다. 소성온도가 증가되면 표면에 액상 발생량이 증가하여 골재의 흡수율은 감소하였다. 또한 소성시간도 골재 흡수율에 큰 영향을 주었는데, 이는 액상을 형성하고 또 생성된 액상이 표면의 개기공을 막아 폐기공으로 변화시키는데 시간이 필요하기 때문인 것으로 생각된다.

1. 서 론

경량 골재는 고층건물 및 교량 등의 자중 감소용 콘크리트, 단열, 방수, 방습 그리고 방음 콘크리트, 진동방지용 도로포장 등의 건축자재 그리고 세라믹 필터 및 담체

로 폭 넓게 이용되고 있다[1, 2]. 그러나 천연 경량골재는 고갈되어가고 있으며 특히 최근 들어 석산개발에 따른 환경 훼손이라는 문제가 심각하게 대두되고 있다[3].

인공경량골재는 비중 및 흡수율 등의 물성을 제품 적용분야에 따라 다양하게 변화시킬 수 있으므로 단열, 방습, 흡음 효과 등이 우수하여 세계적으로 1990년대 초반부터 사용되고 있다. 기존에 인공경량골재를 제조하는 장치로 대표적인 것이 rotary kiln이 있으나, 소성과정에서 입자들 간의 융착 현상이 발생하여 작업성이 떨어지

^{*}Corresponding author
Tel: +82-31-249-9767
Fax: +82-31-244-8241
E-mail: sgkang@kgu.ac.kr

는 단점이 있으며 특히, 입경이 3 mm 이하인 세골재는 실제로 제조가 가능하지 않다.

따라서 본 연구에서는 연속조업이 가능하며 열전달 효과가 우수한 유동층(fluidized bed)의 장점을 이용, 융착 현상을 방지할 수 있는 수직형 유동층로를 설계·제작한 뒤, 이를 이용하여 인공경량 세골재를 제조하였다.

더불어 유동층로를 통해 여러 조건에서 소성된 인공경량 세골재의 미세구조를 관찰하여 블랙코어의 반응 메카니즘을 고찰하고, 흡수율과 부피비중을 측정하여 다양한 분야에 적용할 수 있는 골재의 물성 및 소성 공정을 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 원료로는 적점토 외에 산업폐기물인 석분슬러지와 폐백토를 사용하였다. 석분슬러지는 원석으로부터 골재를 생산하는 과정에서 발생하는 것으로, 주성분이 SiO₂와 Al₂O₃로서 그 함량이 점토와 유사하지만 flux성분을 다량 포함하고 있어 용제로서의 활용가치가 높다[4]. 폐백토는 유류 흡착제로 사용된 후 폐기된 것으로, SiO₂와 Al₂O₃가 주성분이지만 강열감량(ignition loss)가 48.4%으로 휘발 성분이 다량 포함되어 있다. 본 실험에 사용된 원료들의 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서 사용된 원료들은 입도를 균일하게 제어하기 위하여 핀밀(pin mill)을 이용하여 100 μm 이하 크기로 분쇄하였다. 적점토, 석분슬러지, 폐백토를 60 : 30 : 10 (wt%) 비율로 혼합한 후 구형 성형기(pelletizer)를 이용하여 2.0~3.4 mm 크기의 구형 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체는 고온에서 소성할 때 융착 방지를 위하여 CaCO₃ 분말을 표면에 얇게 코팅하였으며 그 양은 3 wt%로 고정하였다. 제조된 성형체를 열풍건조기에서 110°C, 48시간 건조 후, 1030~1160°C의 온도 범위로 가열된 수직형 유동층로에 투입하여 10~60분 간 소성하여 인공경량 세골재를 제조하였다. 각 원료의 화학조성 분석을 위하여 XRF(ZSX-100e, Rigaku, Japan)를 이용하였고, 소성체의 표면과 절단면의 미세구조를 관찰하기 위하여 광학현미경(DCS-105, Sometech Vision, Korea)을 사용하였다. 또한 소성조건에 따른 골재의 비중 및

흡수율은 KS F 2503의 실험방법을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수직형 유동층로 설계 및 제작

수직형 유동층로는 기존의 유동층(fluidized bed)을 이용한 반응기 원리를 수직로에 적용한 것이다. 유동 현상은 고상의 입자를 반응기에 투입하고 반응기 하부에 장착된 분산판(distributor)을 통하여 공기를 불어넣으면 고체입자들이 유체처럼 거동하게 되는 것을 의미하며, 이때 유동하는 고체입자 전체를 유동층이라 한다. 성형된 골재들이 수직로에서 유동화되면, 골재 간 접촉이 최소

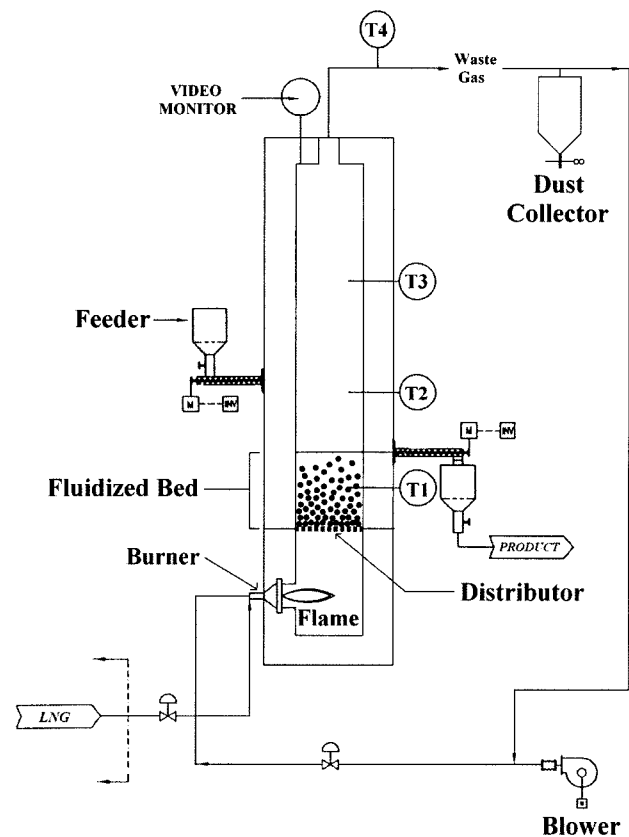


Fig. 1. Drawing of vertical type fluidizing furnace fabricated in this study.

Table 1
Composition of raw materials (wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Ig. loss
Clay	64.8	17.7	7.2	0.2	0.7	0.2	1.8	1.0	0.1	6.3
Spent bleaching clay	41.9	5.4	1.7	0.3	0.7	0.3	0.6	0.7	0.1	48.4
Stone sludge	66.7	14.9	2.3	2.0	1.1	3.8	5.2	0.3	0.1	3.6

화되므로, 가열 및 소성하여도 용착 현상이 잘 발생되지 않는다[5]. 본 연구에서 설계 제작된 유동층 로의 도면을 Fig. 1에 나타내었다.

유동층로 내부는 직경 203 mm, 높이 1,500 mm의 원통형으로 제작하였으며, 골재가 유동되는 실제 높이는 300 mm가 유지도록 시편 투입량을 조절하였다. LNG 원료를 유동층로 하부로부터 주입하여 버너에 화염을 발생시킴과 동시에 송풍기로 공기를 불어넣어서 골재들을 유동화 시켰다. 화염과 공기가 유동층에 균일하게 전달될 수 있도록 분산판(distributor)을 중간에 설치하였다. 분산판은 스테인레스 재질의 두께 5 mm의 원판으로 직경 2.2 mm인 구멍이 방사 형태로 211개 뚫려 있다.

유동층로 온도 및 골재 유동화 조건은 불어 넣어주는 공기 및 연료 투입량으로 제어할 수 있으며, 골재들이 유동층을 형성하기 위해서는 다음의 식 (1) 조건을 만족해야 한다[6].

$$\Delta p \cdot s = V \cdot v_s \cdot \rho_s \quad (1)$$

여기서 Δp = 분산판 전후 압력강하, s = 수직로 단면적, V = 수직로 체적, v_s = 골재입자의 부피분율, ρ_s = 골재입자의 비중이다.

골재의 소성은, 원하는 온도로 유동층로를 가열한 뒤, 성형된 골재를 투입기(feeder)를 통하여 로 내부에 투입하여 행하였다. 투입기는 진동 방식을 채택하여 입자간의 용착 현상의 원인이 되는 미분 발생을 최대한 억제하였다. 유동된 상태로 소성된 골재는 유동층 상단에 위치한 배출구로부터 연속적으로 수집하게 된다.

분산판으로부터 일정 높이에 열전대 및 압력계를 여러 대 설치하여(Fig. 1의 T1, T2, T3 그리고 T4) 구간별 온도 및 압력강하를 측정할 수 있으며, 유동층로 상단에는 비디오 모니터를 설치하여 유동현상을 관찰할 수 있도록 하였다. 유동층로 상단으로 배출되는 배기가스는 중간에 집진기를 거쳐 다시 버너에 투입됨으로서 배기가스의 열을 재활용하였다. 본 연구의 수직형 유동층로에 대한 더 자세한 설명 및 온도, 공기량에 따른 유동화 조건 등은 참고문헌[7]에 나타내었다.

3.2. 비중

유동층로에서 소성된 골재의 소성조건에 따른 비중 값을 Fig. 2에 나타내었다. 전체적으로 소성온도가 증가하면 골재의 비중이 낮아졌으며, 소성온도에 따라 골재의 비중값이 크게 3가지로 분류됨을 알 수 있다. 첫 번째 그룹은 1030~1100°C에서 소성된 시편들로 비중이 1.62 ± 0.04 의 높은 값을 나타낸다. 두 번째 그룹은 1130~1140°C에서 소성된 시편들로서 비중이 1.38 ± 0.05 의 값을 보인다. 마지막 그룹은 1150~1160°C에서 소성된 골

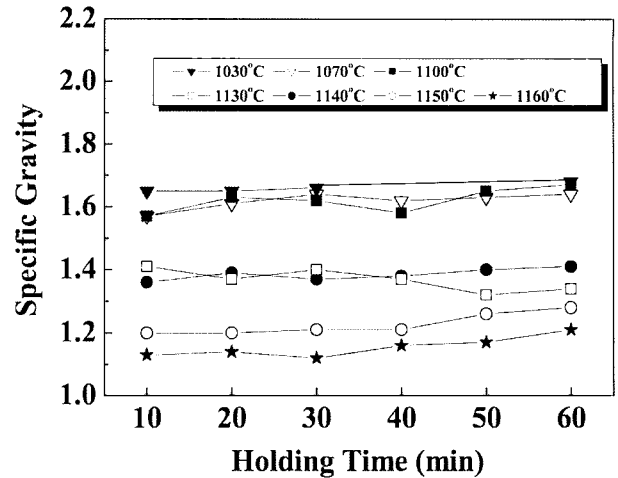


Fig. 2. Specific gravity of artificial fine aggregates fabricated in a vertical type fluidizing furnace at various sintering conditions.

재들로서 비중이 1.21 ± 0.08 의 매우 낮은 값을 나타낸다. 소성온도를 1160°C 이상으로 증가시키면 골재 간 용착이 발생하여 더 이상 실험을 진행할 수 없었다.

Riley는 소성과정 중에 시편이 발포, 팽창하기 위하여 첫째, 가스가 발생되어야하고 둘째, 발생한 가스를 내부에 포집할 수 있을 정도의 점도를 갖는 액상이 형성되어야 한다고 했다[8]. 즉, 가스가 발생하더라도 그 가스를 포집할 수 있는 액상이 형성되지 않으면, 가스가 시편의 부로 배출되므로 발포가 이루어지지 않는다고 하였다. 본 실험에서는 이미 가열된 유동층로에 성형된 골재를 투입하기 때문에 가스 발생과 액상 형성이 거의 동시에 일어남으로 Riley가 제시한 골재가 발포될 조건은 갖출 것으로 생각된다. 그러므로 첫 번째 그룹에 속하는 골재들은 가스발생이 충분치 않거나, 액상 생성이 충분치 않거나 또는 두 가지 모두 충분하지 않은 정도로 낮은 온도에서 소성했기 때문에 시편이 발포되지 않은 것으로 생각된다.

비중 값이 중간정도인 두 번째 그룹의 시편들은 어느 정도 경량화가 일어났으므로 1130~1140°C의 소성온도에서는 가스 및 액상이 어느 정도는 발생되었다고 판단된다. 비중값이 매우 낮았던 세 번째 그룹의 골재들은 경량화가 잘 이루어졌으므로, 1150~1160°C 범위는 가스를 다량 발생시키고, 또한 충분한 액상을 형성시킴으로서 시편 내에 가스를 포집할 수 있는 소성 온도로 생각된다. 이러한 3가지 그룹 골재들의 비중 특성은 미세구조 관찰 결과와 일치하였다(3.4절, Fig. 4).

또한 각 소성 온도에서 유지시간이 증가하면, 대체적으로 비중이 약간 증가하는 경향을 보였다. 이것은 소성 유지시간이 길어짐에 따라 소성체가 치밀화되기 때문으로 보인다. 그러나 유지시간에 따른 비중 증가효과는 그다지 크지 않으므로, 경량 골재를 제조함에 있어, 소성온

도가 중요하며, 소성시간은 큰 영향을 주는 변수가 아닌 것을 알 수 있다.

3.3. 흡수율

유동층로에서 소성된 골재의 흡수율을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 전체적으로 소성온도가 증가하면 흡수율은 낮아졌다. 예를 들어 유지시간 10분으로 소성한 경우, 1030°C에서 제조된 골재의 흡수율은 19%이었으며 소성온도 증가와 함께 감소하여 1160°C에서 제조된 것은 17%였다. 소성온도에 따라 흡수율이 낮아지는 것은 액상의 형성에 관련된다. 즉 높은 온도일수록 더 많은 액상이 형성될 것이고, 생성된 액상은 표면의 개기공(open pores)들을 덮어서 폐기공(closed pores)으로 변화시키므로 흡수율이 낮아진 것으로 생각된다.

주어진 소성온도에서 유지 시간을 증가시키면 흡수율은 감소하였으며, 그 흡수율 감소폭은 소성온도가 증가할수록 크게 나타났다. 1030°C의 경우, 10분과 60분 소성 시편 간의 흡수율 차이는 ~5% 정도였지만, 1160°C

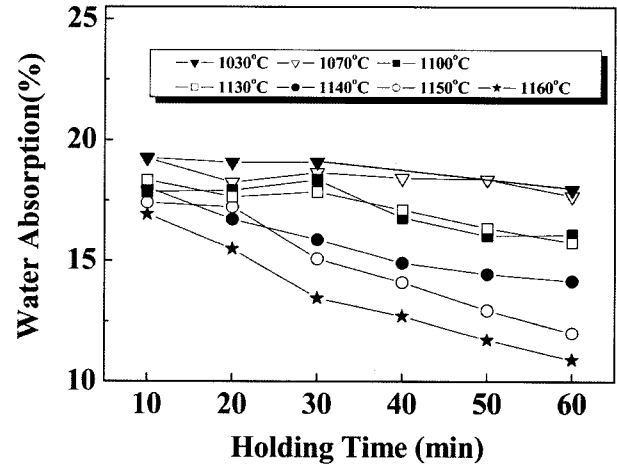


Fig. 3. Water absorption of artificial fine aggregates fabricated in a vertical type fluidizing furnace at various sintering conditions.

의 경우에는 ~36%로 크게 나타났다.

유지시간 10분과 같이 짧은 시간에 소성할 경우, 온도에 따른 흡수율의 변화가 크지 않은 것은 흡수율을 크게

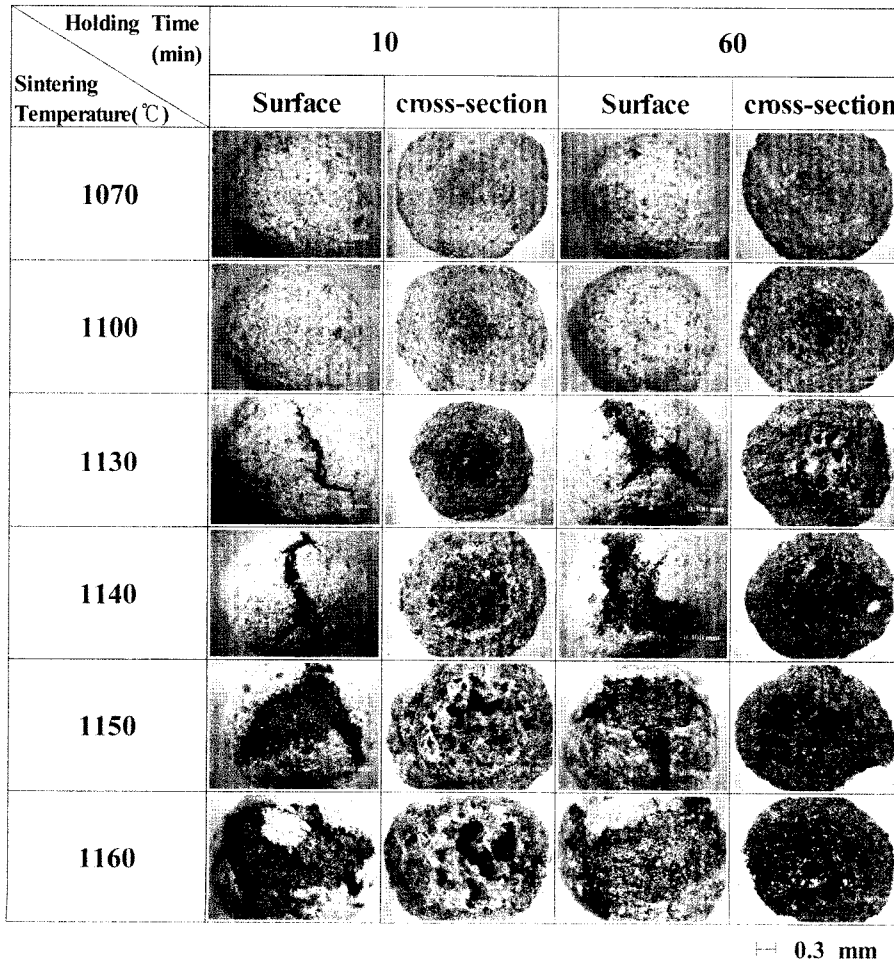


Fig. 4. Surface and cross sectional images obtained by a camscope of artificial fine aggregates fabricated in a vertical type fluidizing furnace at various sintering conditions.

낮출만한 충분한 액상이 형성되지 못했기 때문이다. 그러나 유지시간 60분의 경우, 충분한 양의 액상이 생성되었고 또한 생성된 액상으로 인해 개기공들이 폐기공으로 변화되는데 충분한 시간이었기 때문에 소성온도에 따른 흡수율이 크게 감소한 것으로 보인다. 이러한 결과로부터 낮은 흡수율의 골재를 제조하는 공정에서는 충분한 액상 형성 및 개기공을 폐기공으로 변환시키는 시간이 필요하므로, 소성온도 뿐 아니라 소성시간도 매우 중요한 변수임을 알 수 있다.

본 실험에서 설계 제작된 수직형 유동층 로를 이용하여 1030~1160°C에서 10~60분간 소성된 골재의 비중은 1.7~1.1, 흡수율은 11~19% 범위의 다양한 물성을 나타냄으로서 제조된 골재들은 각종 분야에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

3.4. 표면 및 절단면 관찰

소성조건에 따른 인공경량 세골재의 표면 및 절단면에 대한 광학현미경 관찰 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 소성된 골재의 표면사진을 보면, 유지시간에 관계없이 1100°C 이하에서 소결된 경우 표면이 매끄럽고 균열이 존재하지 않았으나 1130°C 이상으로 소성하면 표면에 균열이 발생하였다. 1140°C 경우, 시편 표면의 균열이 더 크게 벌어지고 1150~1160°C에서는 표면의 균열이 벌어진 사이로 내부 층이 상당히 드러난 것을 볼 수 있다. 소성온도 증가에 따라 골재표면에 균열이 더 크게 발생한 것은 그만큼 많은 가스가 발생하였고 동시에 액상이 많이 생성되어 내부에 발생한 가스가 외부로 방출되지 못하고 팽창되어 시편이 발포되었기 때문이다.

소성된 골재의 절단면을 관찰하면, 유지시간에 관계없이 1070~1100°C에서 소결된 시편들은 경우 shell(붉은 색의 껍질층)이 두꺼운 반면, black core(검은 색의 중심부)는 shell에 비하여 영역이 크지 않고 그 색이 선명하지 않다. 1130°C 이상에서는 소성온도 증가와 함께 black core 부분이 커지면서 동시에 black core 안쪽에 큰 기공들이 나타났다. 소성과정에서 기체가 발생되기 전에 먼저 표면에 액상이 발생되면 외부 공기가 차단되면서 시편내부는 환원분위기로 변화된다. 이에 따라 Fe_2O_3 가 Fe_3O_4 로 환원되면서 그 고유의 검정색의 나타나서 내부가 검게 되는 black coring 현상이 나타나게 된다[9, 10]. 또한 black coring 현상이 나타나면서 시편 밖으로 배출되지 못한 가스들이 시편내부에서 팽창, 발포되므로 시편은 경량화 된다.

1140~1160°C 범위에서 소성된 시편들에 대하여, 소성시간에 따른 단면 미세구조를 좀 더 자세히 관찰하면, 유지시간 10분 보다 60분 간 소성된 시편의 black core의 색이 더 검게 나타난 것을 볼 수 있다. 이것은 충분

한 유지시간으로 인하여 액상발생이 많아져 내부가 표면으로부터 더욱 기밀하게 차단되었고, 따라서 내부의 환원성이 증가되어 Fe_3O_4 가 더 많이 발생했기 때문으로 생각된다. 즉 유리 망목(network)구조 형성의 관점에서 Fe_2O_3 는 중간체(intermediates)이지만 Fe_3O_4 는 수식제(modifier)이므로, 발생한 Fe_3O_4 로 인하여 기공 벽면에 더 많은 액상이 생성된 것으로 보여진다. 그러나 이 현상에 관한 확실한 결론을 내리기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

3.2절에서 골재의 비중에 따라 소결온도가 3부류로 구분됨을 언급하였는데, 이 구분을 Fig. 4의 절단면 미세구조에서도 확인할 수 있다. 첫 번째 그룹은 비중이 높아 발포가 되지 않은 골재들이었는데, 실제로 1030~1100°C에서 소성된 골재 단면을 보면 black core 영역이 작을 뿐 아니라 그 내부에 형성된 기공도 미미하여 발포가 잘 이뤄지지 않았음을 볼 수 있다.

1130~1140°C에서 소성된 두 번째 그룹은 비중이 중간 정도 값을 보여서 어느 정도 경량화가 발생한 것으로 예상하였는데, Fig. 4의 절단면에서 black core 영역이 그 이하 소성온도에 비하여 증가되었고 그 안의 기포들이 더 크게 성장된 것을 확인할 수 있다.

세 번째 그룹의 골재들은 비중이 약 1.2 정도의 매우 낮은 값을 나타내어 발포가 잘 되었을 것으로 고찰하였는데, 실제로 1150~1160°C에서 소성된 골재들의 black core 영역은 다른 그룹 골재에 비해 극대화되어 있고 그 내부의 기공도 거대화되었음을 관찰할 수 있다.

소성온도가 증가하면 표면 균열이 커짐에도 불구하고 흡수율이 낮아지는 것은(Fig. 3), 1130°C 이상 온도로 소성된 골재들의 절단면 사진에서 확인할 수 있듯이, 균열이 표피층에만 한정될 뿐, black core 안쪽으로 진행되지 않았기 때문이다.



Fig. 5. Mass of fine aggregates stuck together sintered at over 1160°C due to an excess liquid formation.

1160°C 이상의 온도로 소성할 경우, 골재 간 융착 현상이 발생하여 더 이상 실험을 진행할 수 없었다. 즉 유동층 상태에 소성하여도 다량의 액상형성으로 인하여 골재들끼리 달라붙어 결국 배치(batch) 내 골재 전체가 한 덩어리로 되었다(Fig. 5).

4. 결 론

크기 3 mm 이하의 세골재를 융착 현상없이 소성할 수 있는 수직형 유동층로를 설계, 제작하였다. 제작된 유동층로에서 온도 및 투입 공기량을 제어하여 골재들을 유동화 시킴과 동시에 소성하여 인공경량 세골재를 제조하였다. 골재의 조성은 집토 : 석분슬러지 : 폐백토 = 60 : 30 : 10 (wt%)으로 석분슬러지는 액상을 형성시키고 폐백토는 가스를 발생시키는 성분으로 첨가하였다.

1100°C 이하에서 소성된 골재는 발포되지 않아 비중이 약 1.6으로 높게 나타났으나, 1030~1040°C에서 소성된 골재는 미세구조에 black core가 발달하였고 동시에 발포가 이뤄져서 비중이 약 1.4 정도로 낮아졌다. 또한 골재 표면에는 시편이 부풀어오름에 따라 균열이 관찰되었다. 1140°C 이상으로 소성된 골재는 black core가 극대화되었고, 내부에 거대 기공이 발생하는 전형적인 발포된 경량골재 특성을 나타내었다. 이 경우, 과도한 발포로 시편 표면에 균열이 크게 벌어져서 내부 층이 드러나 보였으나, 흡수율은 높아지지 않았으며 이는 표면 균열이 black core 내부로 진행되지 않았기 때문이다.

소성온도가 증가되면 표면에 액상 발생량이 증가하여 골재의 흡수율은 감소하였다. 또한 소성시간도 골재 흡수율에 큰 영향을 주었는데, 이는 액상을 형성하고 또 생성된 액상이 표면의 개기공을 막아 폐기공으로 변화시키는데 시간이 필요하기 때문인 것으로 생각된다. 본 연구에서 제작된 수직형 유동층로에서 1070~1160°C, 10~60분간 소결된 인공경량 세골재는 비중 1.1~1.7, 흡수율 11~19%의 다양한 물성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 21C 프론티어 사업, 자원재활용 기술개발 사업단의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] T.Y. Lo, H.Z. Cui and Z.G. Li, "Influence of aggregate pre-wetting and fly ash on mechanical properties of lightweight concrete", Waste Management 24 (2004) 333.
- [2] T.Y. Lo and H.Z. Cui, "Effect of porous lightweight aggregate of strength of concrete", Materials Letters 58 (2004) 916.
- [3] S.J. Choi, S.Y. Lee, B.C. Yeo and M.H. Kim, "An experimental study on the properties of crushed sand in capital region and concrete according to the replacement ratio of crushed sand", Journal of the Korean Institute of Construction 5 (2005) 63.
- [4] J.Y. Jeong, S.M. Choi, E.G. Kwag, S.J. Choi, S.Y. Lee and J.M. Kim, "The strength properties of concrete used stone powder sludge as siliceous material", Journal of the Korean Institute of Construction 5 (2005) 85.
- [5] S. Kimura, K. Kimura, H. Kamiya and M. Horio, "A novel fluidized bed process to produce fine-grade artificial lightweight aggregates", Powder Technology 146 (2004) 111.
- [6] Daizo Kunii and Octave Levenspiel, "Fluidization engineering", 2nd ed (Butterworths, London, 1991) p.68.
- [7] C.P. Choi and S.G. Kang, "Design and fabrication of vertical type fluidized furnace for manufacturing lightweight fine aggregates", J. Ceram. Poc. Res. (2009) to be published.
- [8] C.M. Riley, "Relation of chemical properties to the bloating of clay", J. Am. Ceram. Soc. 34 (1951) 121.
- [9] C.R. Austin, J.L. Nunes and J.D. Sullivan, "Basic factors involved in bloating of clays", American Institute of Mining and Metallurgical Engineers Technical Publication 1486 (1942) 1.
- [10] F. Negre, A. Barba, J.L. Amoros and A. Escardino, "Oxidation of black core during the firing of ceramic ware-2. process kinetics", Br. Ceram. Trans. 91 (1992) 5.