

Characterization of artificial aggregates fabricated with direct sintering method

Kangduk Kim and Seunggu Kang[†]

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(Received December 1, 2010)

(Revised January 10, 2011)

(Accepted February 7, 2011)

Abstract The bulk density, water absorption and microstructure of the artificial aggregates were controlled as a function of sintering temperature (1100 and 1200°C) and time (10~60 min) in the fabrication process of the artificial aggregates by the direct sintering process using dredged soil, the inorganic wastes. Also, the physical properties of the artificial aggregates fabricated according to the different sintering methods such as the direct sintering method used in this study and the increasing temperature sintering method used in the previous report, were compared and analysed. The bulk density of aggregates sintered at 1200°C by the direct sintering method showed below 1.0, and the thickness of a shell and the pore size of the black core were increased with sintering temperature. Also, in the same sintering temperature, the area of black core was decreased, the thickness of shell was increased and the water absorption was decreased with sintering time. The black core of artificial aggregates of bulk density below 1.0 had the similar microstructure, regardless of sintering methods. In contrast, the shell of aggregates fabricated by the increasing temperature sintering method showed more dense microstructure than that by direct sintering method, hence the water absorption of aggregate sintered using direct sintering was relatively high. Thus, the direct sintering method is suitable for fabrication of artificial aggregates in ceramic carriers or absorbents applications.

Key words Bulk density, Water absorption, Black core, Shell, Direct sintering method

직화소성법으로 제조된 인공골재의 특성 분석

김강덕, 김승구[†]

경기대학교 신소재공학과, 수원, 443-760

(2010년 12월 1일 접수)

(2011년 1월 10일 심사완료)

(2011년 2월 7일 게재확정)

요 약 무기성 폐기물인 준설토를 원료로 인공골재를 제조함에 있어, 직화소성법을 이용하여 소성온도(1100 및 1200°C)와 시간(10~60 min)을 변수로 하여 인공골재의 부피비중, 흡수율 그리고 미세구조를 제어하였다. 또한 직화소성과 기존에 발표된 승온소성의 방법 차이에 따른 인공골재의 물성을 비교 분석하였다. 직화소성 시, 소성온도가 1100°C에서 1200°C로 증가하면, 껍질의 두께가 증가함과 동시에 블랙 코어 부분의 기공크기가 증가하면서 골재의 부피비중이 1.0 이하를 나타내었다. 또한 같은 소성온도에서 소성시간이 증가할수록 블랙코어의 단면적이 감소하고, 껍질의 두께가 증가하면서 흡수율이 감소하였다. 부피비중 1.0 이하의 인공골재는 직화소성이나 승온소성으로 제조된 경우 모두 블랙 코어부분의 미세구조가 서로 비슷한 경향을 나타내었다. 반면, 껍질(shell)의 미세구조는 승온소성된 경우에 더 치밀한 구조를 나타냈으며, 따라서 직화소성된 골재의 흡수율이 상대적으로 높았다. 이로서 직화소성법은 세라믹 담체 또는 흡착제등에 적용될 인공골재 제조에 적합한 방법임을 알 수 있었다.

1. 서 론

점토질 성형체를 고온으로 소성할 때 발포(bloating)현상을 나타내기 위해서는 (1) 소성과정에서 가스를 포집

하기에 충분히 높은 점도를 갖는 고온 유리상이 생성되어야 하며, 동시에 (2) 유리상이 형성되는 온도에서 가스가 발생되어야 한다[1-5]. 상기 조건 (1)에서 성형체는 열가소성(thermoplastic) 상태가 되므로, 발생된 가스가 외부로 빠져나가지 않고 내부에서 팽창할 수 있으며 따라서 다공성의 인공경량골재 생산이 가능하다.

이와 같은 발포현상에 의해 점토 성형체가 소성 시 팽창하게 되면, 소성체 내부에 블랙코어(black core)가 형

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-249-9767

Fax: +82-31-244-8241

E-mail: sgkang@kgu.ac.kr

성된다. 블랙 코어는 세라믹 소성체 중심부에 발생된 회색 내지 검은색 부분을 의미하며, 통상 붉은색의 껍질(shell)에 의해 둘러 쌓여있다. 블랙코어 현상은 세라믹 소지에 포함되어 있는 유기물이 300~500°C 이상의 온도에서 열분해 되면서 형성된 탄소 잔류물이 그 발생 원인인 것으로 알려져 있다[6-11]. 일반적으로 세라믹 소성제품의 경우 블랙코어가 발생하면 소성체가 팽창하면서 물성저하가 동반되는 경우가 많다. 따라서 기존에는 블랙코어의 형성을 피하기 위한 방법이나, 블랙코어가 발생했을 때 그것을 제거하는 방법 등에 대한 연구들이 수행되었다[12, 13]. 그러나 점토질 원료의 팽창을 통한 다공성 경량 세라믹을 제조할 경우 블랙코어의 형성이 경량화 여부의 기준이 될 수 있다.

우리는 이미 발표된 연구에서 인공골재의 부피비중과 흡수율을 제어하기 위하여 구형의 세라믹 성형체를 로에 투입하는 온도와 배출시키는 온도를 달리하여 소성하였으며, 이를 승온소성법이라고 하였다[14]. 기존의 연구에서 배출온도가 동일할 경우 투입온도와 배출온도 차이(ΔT)를 400~100°C 범위내에서 변화시켰을 때, ΔT 가 감소할수록 골재의 부피비중이 감소되는 결과가 나타났다[14].

따라서 본 연구에서는 $\Delta T = 0^\circ\text{C}$ 인 경우의 실험, 즉 투입온도와 배출온도가 같은 소성 방법으로 골재를 제조하였다. 이는 전기로를 소성하고자 하는 온도로 미리 가열시킨 상태에서 인공골재 성형체를 투입하고 일정시간 소성한 뒤 그 온도에서 바로 배출시키는 방법이며, 이러한 소성법을 직화소성법이라 명명하였다. 직화소성법으로 골재를 소성한 뒤 유지시간에 따른 물성변화를 관찰하였으며, 이로부터 다양한 분야에 적용될 수 있는 골재의 특성을 제어하고자 하였다. 또한 기존에 발표된 승온소성법으로 제조된 인공골재와 비교를 통해 소성방법에 따른 미세구조차이가 세라믹 소성체의 특성에 미치는 영향도 함께 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 인공골재 제조를 위해 사용된 원료는 기존의 승온법으로 제조된 인공골재 연구[14]에서 사용된 것과 동일한 'Y' 화력발전소 공사현장에서 발생된 준설토를 사용하였다. 준설토를 열풍건조기에서 120°C/48 hr의 조건으로 건조 후, 핀밀(pin mill)을 이용하여 100 μm 이하로 분쇄하였다. 분쇄된 준설토에 물 20 wt% 첨가하여 지름 10 mm의 구형 성형체를 제조하였다.

본 연구에서 골재의 소성은 직화소성법으로 수행하였으며, 소성온도는 1100 및 1200°C, 그리고 소성시간은 10~60 분 범위로 변화시켰다. 직화소성법은 전술한 바와 같이 소성 온도로 미리 가열시킨 전기로에 성형체를 넣어 일정시

간 소성한 뒤 그 온도에서 바로 꺼내 냉각시키는 방법이다.

소성된 인공골재의 부피비중과 흡수율은 KS F 2503 '굵은 골재의 밀도 및 흡수율 시험 방법'을 이용하여 측정하였다. 부피비중 또는 흡수율은 시편 7~10개를 각각 측정하여 그 평균값을 나타내었다. 또한 소성된 인공골재의 미세구조는 광학현미경(DCS-105, Sometech Vision, Korea)과 SEM(JSM-6500F, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 직화소성법

본 연구에 사용된 준설토는 기존의 연구[14]에 사용된 것과 동일한 것으로 산성산화물 74.5 wt%, 중성산화물 15 wt% 그리고 염기성 산화물을 10.5 wt% 함유하고 있다. 이는 Riley가 제안한 세라믹 삼성분계에서 발포현상이 가능한 영역에 포함될 뿐만 아니라 약 4%의 가스발생 성분을 포함하고 있어 소성하면 다공성의 경량골재를 얻기에 용이할 것으로 판단된다[5, 14].

Fig. 1은 1100 및 1200°C의 온도에서 각각 10~60분간 직화소성된 인공골재의 절단면을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 1100°C에서 10분간 직화소성된 인공골재는 붉은색의 껍질(shell) 두께가 얇으며, 블랙 코어(black core)에 존재하는 기공크기가 작다. 온도를 높여 1200°C에서 10분간 소성된 골재를 보면, 껍질의 두께가 증가함과 동시에 블랙 코어 부분의 기공크기가 증가하면서 골재가 팽창하였다. 또한 같은 소성온도에서 유지시간이 증가할수록 껍질의 두께가 증가하고 블랙코어의 단면적이 감소함을 확인할 수 있다.

직화소성 시 골재 내부에 거대기공이 형성되면서 인공골재가 팽창하는 것은 고온에서 가스가 발생함과 동시에 액상이 형성되어 발생된 가스를 포집 및 팽창시키기 때문이다[1, 5]. 1200°C에서 직화소성된 인공골재들은 1100°C의 경우에 비해 유지시간에 상관없이 내부에 거대기공이 많이 분포하고 있는데 이는 소성시간보다 소성온도가 인공골재의 발포특성에 더 큰 영향을 미치는 것을 나타낸다.

한편 소성시간이 증가할수록 블랙코어 부분의 검은색이 점차 없어지는 것이 관찰되는데, 이는 소성시간이 길어질수록 골재표면을 통해 유입되는 산소가 서서히 증가함으로 블랙코어에 존재하는 철산화물의 환원정도가 저하되기 때문인 것으로 판단된다. 또한 소성 온도가 높을수록 팽창현상이 증가하는 것은 온도가 높을수록 액상 형성 속도가 증가하여 가스 포집에 유리하고, 또한 포집된 가스의 팽창이 쉽기 때문으로 판단된다[4].

Fig. 2는 1100 및 1200°C의 온도에서 각각 10~60분간

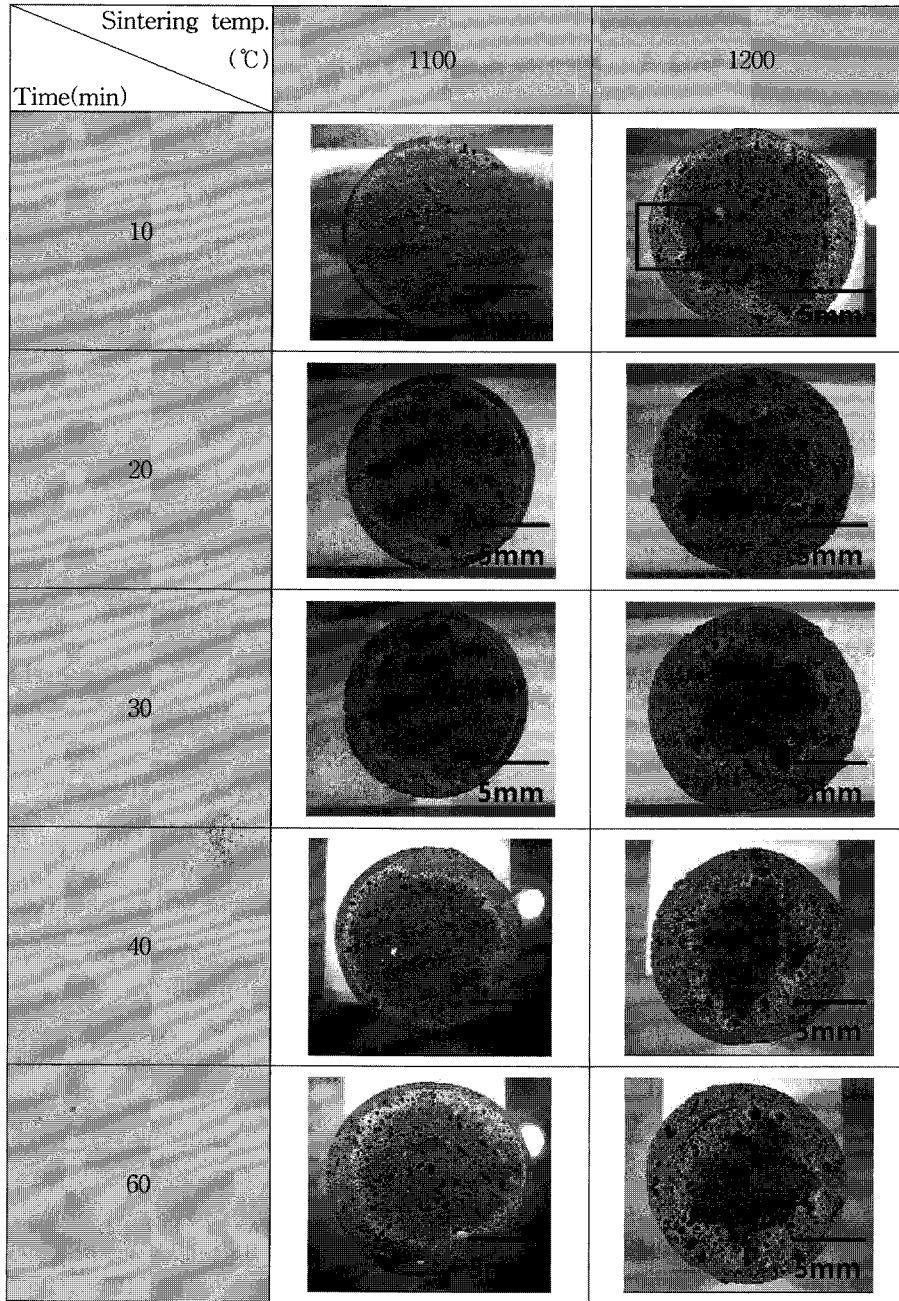
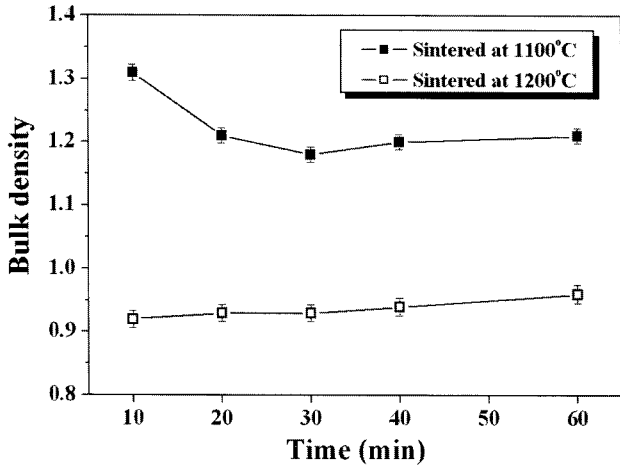


Fig. 1. Optical microscopic images for cross section of artificial aggregates sintered at 1100 and 1200°C for 10~60 min using direct sintering method.

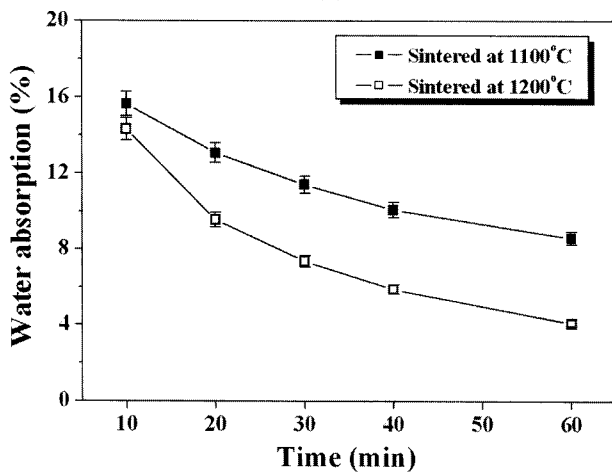
직화소성된 인공골재의 부피비중 및 흡수율을 나타낸 그래프이다. 1100°C에서 소성된 경우 유지시간에 관계없이 전체적으로 부피비중 값이 1.17~1.31 범위에 있어 비교적 경량화 되었음을 알 수 있다. 유지시간 10~30분 범위 내에서 소성시간에 따라 부피비중이 감소하였고, 30분 이상에서는 부피비중 값이 거의 일정하였다. 이로부터 1100°C로 직화소성을 수행할 경우 발포를 위한 최소 소성시간은 30분인 것으로 확인되었다. 소성온도 1200°C로 제조된 인공골재의 경우, 유지시간에 상관없이 부피비중이 1.0 이하를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

인공골재의 흡수율은 1100°C로 소성된 것보다 1200°C로 소성된 것이 전체적으로 낮게 나타났다. 예를 들어 60분간 유지된 시편의 경우 1200°C에서 소성된 시편의 흡수율이 1100°C에 비해 55% 감소된 값을 나타내었다. 또한 소성온도와 관계없이 유지시간이 증가하면, 골재의 흡수율이 낮아지는 경향을 나타내었다. 예를 들어 1200°C에서 소성된 인공골재는 10분 소성 시 14.2%를 나타내던 흡수율이 60분 소성에서 4.1%로 낮아진 것을 확인할 수 있다.

소성온도가 증가함에 따라 부피비중이 감소하는 것은 Fig. 1의 골재 절단면 관찰에서 확인하였듯이 발포 현상



(a)



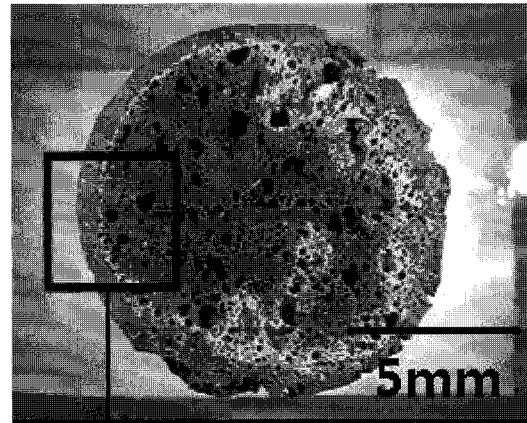
(b)

Fig. 2. Physical properties of artificial aggregates sintered at 1100 and 1200°C using direct sintering method as a function of time; (a) bulk density and (b) water absorption.

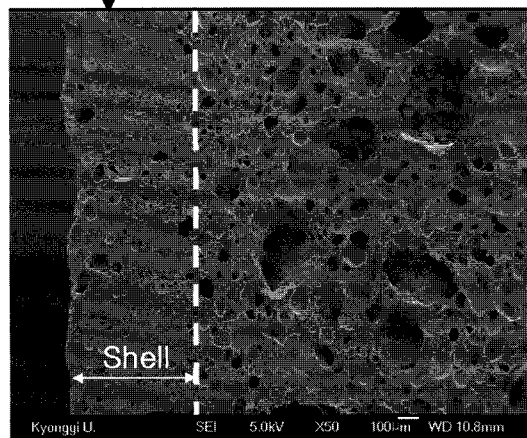
에 의한 거대기공의 형성 때문이다. 또한 소성온도가 증가되면 흡수율이 감소하는 것은 골재내의 기공들이 액상의 점성거동으로 인하여 폐기공(closed pores)으로 되기 때문으로 판단된다. 소성시간이 증가해도 비중의 큰 변화 없이 흡수율만 감소하는 현상은 시간에 따른 더 이상의 가스 발생이 없음을 의미한다.

3.2. 승온소성법과 직화소성법의 비교

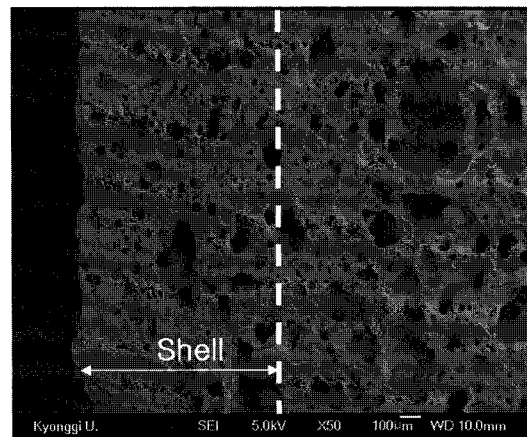
기존에 발표된 승온소성법과 본 실험에 사용한 직화소성법으로 소성된 인공골재의 미세구조 차이를 분석하기 위하여 각각의 절단면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 Fig. 3(a)는 승온소성법(투입온도 = 1000°C, 배출온도 = 1200°C, 승온속도 = 5°C/min)으로 소성된 인공골재 단면의 광학현미경 이미지이며, □ 부분을 SEM으로 확대한 것이 (b) 사진이다. Fig. 3(c)는 Fig. 1의 우측 상단 첫 번째, 즉 1200°C에서 10분간 직화소성된 인



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Microstructures of artificial aggregates; (a) optical microscopic image of one fabricated using a increasing temperature sintering method, (b) magnified SEM image of the □ part in this figure (a), and (c) magnified SEM image of the □ part of specimen fabricated at 1200°C/10 min using direct sintering method shown in Fig. 1.

공골재의 □ 부분을 SEM으로 확대한 것이다. SEM 사진 관찰결과 블랙코어 부분의 미세구조는 두 경우가 비

숫하였으나 껍질부분의 미세구조에서 큰 차이를 나타내었다. 승온소성으로 소성된 인공골재의 껍질부분(b)을 보면, 치밀하고 기공이 적게 분포함을 알 수 있다. 반면, 직화소성법으로 소성된 인공골재의 경우(c), 껍질이 승온소성법으로 제조된 인공골재보다 두껍고, 껍질부분에 수십 μm 크기의 기공이 많이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

소성 방법에 따른 껍질의 미세구조 차이는 세라믹 소지의 가스형성 온도가 액상 형성 온도보다 낮고, 가스 발생 속도가 빠르기 때문에 발생하는 현상으로 판단된다. 승온소성의 경우, 투입온도 부근의 저온에서 가스가 발생하고 승온되면서 가스의 일부는 외부로 배출되고, 일부는 포집되어 팽창하게 된다. 더 승온되어 고온의 액상 형성 온도구간에 도달하면, 액상이 형성되면서 점성거동 방식에 의해 껍질부분의 치밀화가 진행된 것으로 생각된다[14]. 그러나 직화소성의 경우 가스 발생과 액상형성이 동시에 급격히 발생하므로, 가스의 포집으로 인해 인

공골재가 쉽게 팽창하고, 동시에 껍질 부분에 개기공(open pores)이 많이 형성되어 흡수율은 높아진 것으로 판단된다.

Fig. 4는 기존에 발표한 승온소성법으로 제조된 인공골재의 부피비중 결과[14]를 ΔT 의 함수로 재작성한 것이다. 여기서 ΔT 는 골재 투입온도와 배출온도의 차이를 뜻하며, 예를 들어 소성 시 배출온도가 1100°C 이고 투입온도가 800°C 인 경우 $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ 이다.

배출온도가 1100°C 인 승온법으로 소성된 골재의 경우 [Fig. 4(a)], ΔT 가 작을수록 부피비중은 감소하는 경향을 보였다. 이때 승온 속도 = $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 인 경우가 높은 값 한계를, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 인 경우는 낮은 값 한계를 나타내었다. 직화소성법을 사용할 경우, 투입온도와 배출온도가 같아 $\Delta T = 0^\circ\text{C}$ 로 볼 수 있다. 본 실험에서 실시한 1100°C 직화법으로 제조된 골재의 부피비중 값을 Fig. 4(a)에 '●'으로 표시하였다. 직화 소성법으로 제조된 골재의 부피비중값이 비교적 오차가 큰 것은 소성 유지시간 10분과 30분인 시편의 평균값을 사용했기 때문이다. 직화소성법 데이터를 추가하여도 소성 방법에 관계없이 ΔT 가 감소함에 따라 부피비중이 감소하는 경향은 그대로 나타나는 것을 확인할 수 있다.

배출온도가 1200°C 이고 승온법으로 소성된 골재의 부피비중을 보면 [Fig. 4(b)], ΔT 가 작을수록 부피비중의 감소하는 경향은 배출온도 1100°C 의 경우와 같았다. 다만 이때 두가지 승온 속도(5 및 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)에 따른 부피비중의 차이는 배출온도 1200°C 의 경우와 달리 거의 없었다. 본 실험에서 실시한 1200°C 직화법으로 제조된 골재의 부피비중 값(●)을 추가하여 보면, ΔT 가 작을수록 부피비중은 감소하는 전체적인 경향에 벗어나지 않음을 알 수 있다.

Fig. 5는 기존에 발표한 승온소성법으로 제조된 인공골재의 흡수율 결과[14]를 ΔT 의 함수로 재작성하여 나타낸 것이다. Fig. 5(a)에 나타난 배출온도가 1100°C 인 승온법으로 소성된 골재의 경우, ΔT 가 작을수록 흡수율은 증가하였다. 이때 승온 속도 = $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 인 경우가 높은 값 한계를, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 인 경우는 낮은 값 한계를 나타내었다. 직화소성법으로 제조된 인공골재의 흡수율(●)은 ΔT 가 감소함에 따라 흡수율이 증가하는 경향에서 크게 벗어나지 않음을 확인할 수 있다.

Fig. 5(b)의 배출온도 1200°C 승온소성법으로 제조된 인공골재는 배출온도 1100°C 경우에 비해 전반적으로 낮은 흡수율을 나타냈으나, ΔT 가 감소함에 따라 부피비중이 감소하는 경향은 두가지 배출온도의 경우가 서로 유사하였다. 또한 1200°C 직화소성법으로 제조된 인공골재의 흡수율(●)을 추가하여도 ΔT 가 감소함에 따라 흡수율이 증가하는 경향에 일치함을 알 수 있다.

Fig. 4 및 5의 결과로부터, 승온법으로 제조된 인공 골

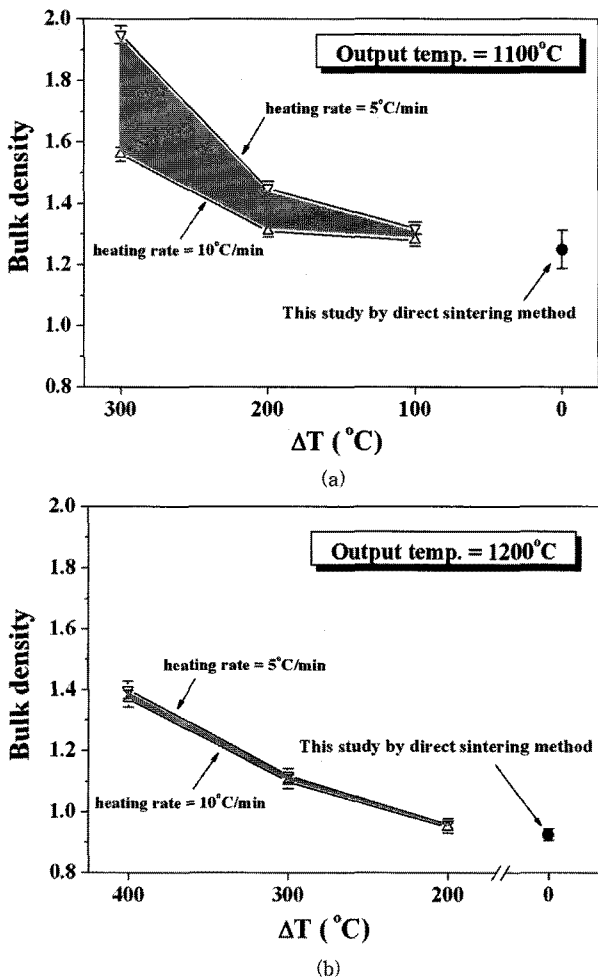


Fig. 4. Bulk density of artificial aggregates fabricated at (a) output temperature = 1100°C and (b) 1200°C as a function of ΔT , output temperature - input temperature in sintering process. The symbols ∇ and \triangledown stand for specimens fabricated using an increasing temperature sintering method, and the \bullet for a direct sintering method.

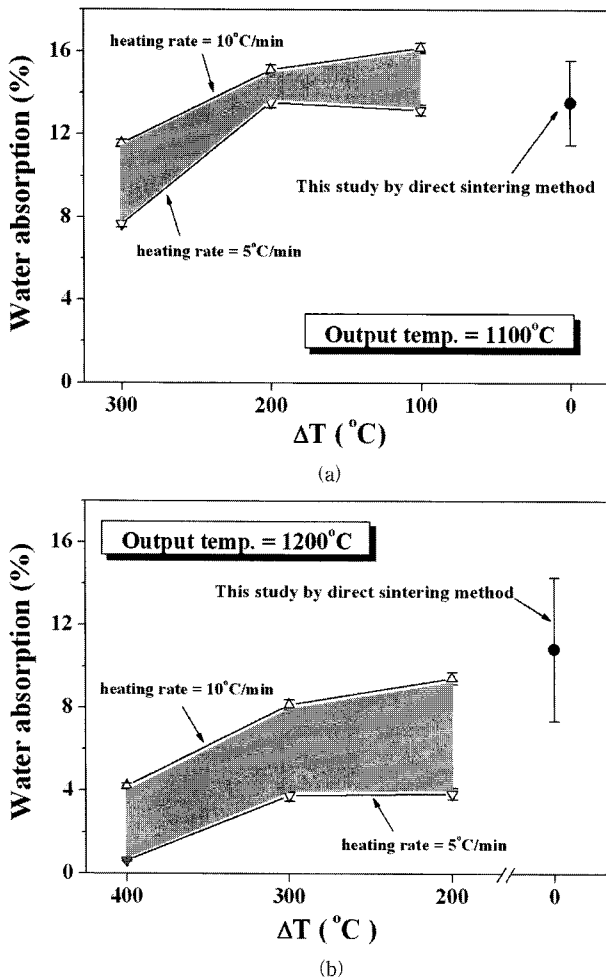


Fig. 5. Water absorption of artificial aggregates fabricated at (a) output temperature = 1100°C and (b) 1200°C as a function of ΔT, output temperature - input temperature in sintering process. The symbols ▽ and ▽ stand for specimens fabricated using a increasing temperature sintering method, and the ● for a direct sintering method.

제에 비해 본 연구에서 실시된 직화법이 인공골재의 경량화에 유리한 것으로 나타났으며, 또한 흡수율은 직화법으로 제조된 인공골재의 값이 상대적으로 더 높은 것을 확인하였다. 인공골재의 장점은, 제조 방법을 변수로 부피비중 및 흡수율을 제어할 수 있다는 것이다. 예를 들어, 고층건물의 콘크리트에 인공골재를 적용 시, 인공골재의 흡수율이 높을 경우 고층으로 레미콘 슬러리의 압송 시 압력 흡수가 커지고 그에 따른 슬럼프 저하가 문제가 되므로 흡수율을 낮추는 것이 중요하다[15]. 반면, 흡착제 또는 담체 등에 적용되는 인공골재는 가능한 높은 기공률 및 흡수율이 요구된다. 따라서 이미 발표된 승온법이나 본 연구에서 실시한 직화법을 적절히 선택하면 인공골재의 부피비중 및 흡수율 등의 물성을 용이하게 제어할 수 있으므로, 여러 분야에 적용될 다양한 인공골재를 제조할 수 있다고 판단된다.

예를 들어, 준설토를 이용하여 고층건물 콘크리트용

인공골재를 제조한다면, 1200°C 직화소성 보다는 1000°C에서 투입하여 1200°C에서 배출시키는 조건으로 승온소성하는 것이 유리할 것으로 판단된다. 그러나 세라믹 흡착제 또는 담체와 같이 높은 흡수율과 기공률을 동시에 요구하는 분야에 사용될 경우 직화법으로 소성을 하여 개기공 형성을 유도함으로써 다공질의 세라믹스를 제조할 필요가 있다[16].

4. 결 론

준설토를 원료로 제조된 구형의 성형체를 직화법으로 소성하여 다공성 껍질(shell)과 블랙 코어(black core)로 이루어진 경량의 인공골재를 얻을 수 있었다. 소성 온도가 증가할수록 골재의 발포에 의한 거대기공의 형성으로 부피비중이 감소하였으며, 1200°C에서 소성 시 유지시간에 상관없이 부피비중 1 이하의 경량골재를 얻을 수 있었다. 같은 소성온도에서 유지시간 증가에 따른 인공골재 부피비중의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 흡수율의 경우 유지시간이 증가할수록 개기공들이 폐기공화 되면서 감소 경향을 나타내었다. 기존에 발표된 승온소성법(투입온도 = 1000°C, 배출온도 = 1200°C, 승온속도 = 5°C/min)으로 제조된 인공골재의 부피비중 값은 본 실험에서 1200°C로 직화소성된 골재의 값과 유사하였으나(1.0 이하), 직화소성으로 제조된 인공골재의 껍질(shell)에 상대적으로 더 많은 기공이 존재하여 높은 흡수율을 나타내었다.

결론적으로 직화소성법으로 소성된 인공골재는 기존에 발표된 승온법으로 제조된 경우에 비해 급격한 발포현상을 나타내며 경량화가 잘되고, 흡수율이 높다는 특징을 나타내었다. 따라서 경량 흡착제 또는 담체와 같은 다공성 세라믹의 제조 시 직화소성법을 이용하여 소성온도 및 소성시간을 적절히 제어하면 다양한 부피비중과 흡수율을 갖는 기능성 세라믹 제품의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단에서 지원하는 2009년도 일반 연구자 지원사업 중 기본연구 2009-0077077에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] C.R. Austin, J.L. Nunes and J.D. Sullivan, "Basic factors involved in bloating of clays", American Institute

- of Mining and Metallurgical Engineer Technical Publication 1486 (1942) 1.
- [2] W.L. Fisher and L.E. Garner, "Bloating characteristics of east texas clays", Bureau of Economic Geology Geological Circular 65-1 (1965).
- [3] S.M. Han, D.Y. Shin and S.K. Kang, "Preparation for porous ceramics using low grade clay", J. of the Kor. Ceram. Soc. 35(6) (1998) 575.
- [4] V.F. Pavlov, "The effect of Viscosity change in the 800~1200°C range on the Vitrification and bloating of low-refractory clays", Glass and Ceramics 17(3) (1960) 133.
- [5] C.M. Riley, "Relation of chemical properties to the bloating of clays", J. of the American Ceram. Soc. 34(4) (1951) 121.
- [6] A. Barba, F. Negre, M.J. Orts and A. Escardino, "Oxidation of black coring during the firing of ceramic ware-3. influence of the thickness of the piece and the composition of the black core", British Ceramic Transactions and Journal 91 (1992) 36.
- [7] W.E. Brownell, "Black coring in structural clay products", J. of the American Ceram. Soc. 40(6) (1957) 179.
- [8] S.S. Cava, J.A. Cerri, C.A. Paskocimas, E. Longo, J.A. Varela, T. Mendonca and C.G. Herter, "Suppressing Black coring in single-fire ceramic tiles by controlling kiln atmospheres", Castellón (1998) 15.
- [9] K.J.D. MacKENZIE and C.M. Cardile, " $A^{57}Fe$ Mössbauer study of black coring phenomena in clay-based ceramic materials", Journal of the Material Science 25 (1990) 2937.
- [10] F. Negre, A. Barba, J.L. Amoros and A. Escardino, "Oxidation of black core during the firing of ceramic ware-2. process kinetics", British Ceramic Transactions and Journal 91 (1992) 5.
- [11] P.S. Nicholson and W.A. Ross, "Kinetic of oxidation of natural organic materials in clays", J. of the American Ceram. Soc. 53(3) (1970) 154.
- [12] V.Z. Abdakhimov and E.C. Abdrakhimova, "Formation of the black core in high-speed firing of floor tiles", Glass and Ceramics 56 (1999) 263.
- [13] V. Beltrán, A. Blasco, A. Escardino and F. Negre, "Formation of black core during the firing of floor and wall tiles", Interceram 3 (1988) 15.
- [14] K.D. Kang and S.G. Kang, "Properties of artificial aggregates fabricated with various heating conditions", J. Kor. Cry. Growth and Cry. Tech. 20[6] (2010) 301.
- [15] Korea Concrete Institute, "New Concrete Engineering", Kimundang (2007) 67.
- [16] D.Y. Shin, S.M. Han and S.G. Choi, "Synthesis of ceramic support for immobilization of microorganisms using fly ash", J. of the Kor. Ceram. Soc. 39(9) (2002) 859.