

석회석의 구성광물과 그 반응성에 대하여

노성호·곽복환*

<성신양회(주) 단양공장>

1. 序 論

'90년대 들어 200만호 주택건설 및 산업발전에 따른 건설활성화로 시멘트 수요가 급증하였으며 이에 따라 국내 각사는 시설개조, 증설 또는 신규건설 등으로 시멘트 증산에 박차를 가하고 있어 '90년대 중반에는 국내 시멘트 총생산능력이 연 5,000만톤을 상회하는 세계 굴지의 시멘트 생산국이 되게 되었다.

시멘트의 대량 생산에 따라 시멘트의 주원료인 석회석의 그 부존자원 개발이 증대되고 있으며 이러한 광산개발에 있어 무엇보다 중요한 것은 kiln 생산성과 관련된 양질의 석회석이 개발되어야 한다고 본다. 본 연구에서는 중생대 태백산지구 조선계 대석회암통의 석회암층(三台山層)으로서 당공장 채굴 중인 영춘 90호, 100호 광구에서 품위별로 11개의 석회석 시료를 채취하여 DTA, XRD, 현미경 분석을 통해 그 구성광물의 종류와 함량, 결정입자의 분포와 입경을 측정하였으며 각 시료의 분쇄성과 각 온도별 열처리 후 광물상의 변화를 시험하여 그 반응성에 대하여 검토하였다.

2. 試驗方法

2.1 시료채취

현재 당공장 석회석 광산은 개발지역 구분 및 편의상 A, B, C지구로 나뉘며 광구로는 영춘 90호, 100호에 해당되는데 석회석 품위별로(CaCO₃ 기준) A지구에서 2개, B지구에서 4개, C

지구에서 4개, 그리고 A, B, C지구에 산재해 있는 흰 석영질 1개 등 총 11개의 시료를 채취하여 각종 시험을 하였다.

2.2 화학 분석

석회석의 성분분석은 KS E3071을 근거로 하여 습식으로 하였으며 Na₂O 및 K₂O 알칼리 분석은 일본 Tokyo社製 Flame Photometer로 시험하였다.

2.3 示差熱분석(DTA)

각 시료를 미분쇄 후 88 μ 체 통과분으로 시험하였다. 측정 조건은 다음과 같다.

기 기 : Rigaku製 TG-DTA-DSC 시험기
Chart Speed : 5 mm/min
Heating Rate : 20 $^{\circ}$ C/min
DTA' Range : 100 μ V

2.4 X-선 회절분석(XRD)

X-Ray 회절분석은 Rigaku-2307 XRD 시험기를 사용했으며 측정조건은 다음과 같다.

Target : Cu, filter : Ni
Scanning Speed : 2 $^{\circ}$ /min
Full Scale : 2,000 cps

2.5 편광 현미경 분석

각 시료로부터 0.03mm 두께의 시편을 만든 후 Nikon製 편광현미경을 사용하여 40배 확대하여 측정했다.

2.6 분쇄성 시험

각 시료를 1차 조쇄 후 입도를 1.00 ~ 38 mm로 한 후 시료 100g을 취하여 獨 Herzog 製 Vibrating disk mill에서 30초 및 60초 미 분쇄 후 각 10gr씩 취하여 88 μ , 44 μ Sieve체 시험을 하였다.

3. 試驗結果 및 考察

3.1 化學分析 結果

현재 당공장 광산지역은 개발 순서와 지역구 분상 A, B, C 지구로 나뉘어져 있으며 지질학적으로서는 조선계 대석회암층 석회암층으로 특히 三 台山層으로 불리고 있으며 G.L로는 약 170 m에서 255 m에 이르고 A지구는 Slope 지역, B, C지구는 Bench cut로 현재 채굴되고 있다.

채취한 석회석 시료는 실제 보편적으로 사용되는 것으로써 SiO₂ 약 4~12% 범위내에서 A지구에서 2개, B, C지구에서 각 4개씩 취한 것이며 화학분석 결과는 <表-1>과 같다.

현재 당공장 송입 석회석의 품위기준은 주로

SiO₂ 품위기준으로 하며 range는 Premixing pile 평균 9.5~10.0%로 하고 있다. <表-1>에서 B-4는 SiO₂가 23.5%로서 이것은 참고로 폐석 중에서 샘플링한 것이다.

본 시험에서는 A, B, C 지구에서 아래와 같은 일정한 시료를 채취하였는데 A, B, C 지역간의 석회석의 특성을 알고자함 보다는 주로 SiO₂ 별로 여러 석회석을 채취한 바 이러한 석회석의 구성광물과 그 광물결정의 분포상태를 알고 나아가 그 반응성이 어떠한가를 알고자 하였다.

<表-1>에서 보면 Q-2의 흰 석영맥 암석의 분석치가 나와 있는데 이런 흰 석영맥은 당공장 광산에 부분적으로 산재되어 있으며 특히 B지구에는 석회암층에 약 20 cm 내외의 폭으로 여러 위치에서 맥을 형성하고 있다. 현재 이 흰 석영암석 부분은 최대한 폐기하고 있다. 이런 흰 석영맥은 얼마간은 일반적인 석회암층에서는 거의 나타난다고 볼 수 있다.

3.2 시차열 분석 結果

석회석의 化學分析 結果

<表-1>

(%)

NO.	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
A - 1	40.21	6.47	1.24	0.42	49.33	1.68	0.08	0.41	99.84
A - 2	38.10	9.82	1.90	0.53	46.37	1.92	0.04	0.65	99.33
B - 1	41.45	4.16	0.80	0.48	49.50	2.74	0.10	0.43	99.66
B - 2	38.64	9.92	1.39	0.53	46.11	2.43	0.10	0.44	99.56
B - 3	36.81	12.11	2.41	0.92	43.70	2.70	0.14	0.72	99.51
B - 4	33.30	23.50	1.93	0.88	38.11	2.51	0.17	0.57	99.97
C - 1	41.80	3.77	0.46	0.32	50.74	2.33	0.11	0.24	99.77
C - 2	39.77	7.08	1.45	0.49	48.77	1.60	0.05	0.49	99.79
C - 3	38.69	9.52	1.47	0.59	46.30	2.56	0.11	0.52	99.76
C - 4	37.60	11.65	1.88	0.64	45.84	1.38	0.17	0.57	99.73
Q - 1	1.88	95.30	0.43	0.26	1.04	0.93	tr	tr	99.84
Q - 2	10.00	76.49	0.59	0.21	12.46	0.21	tr	tr	99.96
Q - 3	43.50	0.80	0.20	0.10	54.80	1.41	tr	tr	99.81

주) Q-1 : 흰 석영맥 중에서 순석영분을 분리하여 분석한 것임.

Q-2 : 흰 석영맥(흰석영분과 흰 Calcite가 서로 불규칙하게 혼재된 흰 암석이며 육안으로 석영분과 Calcite분의 혼재된 상태를 분별할 수 있음).

Q-3 : 흰 석영맥 중의 순수한 Calcite 성분.

석회석의 시차열분석 결과

<表-2>

No.	SiO ₂ (%)	DTA (°C)		
		시작	Peak	끝
A-1	6.47	635	808	832
A-2	9.82	620	808	827
B-1	4.16	628	810	835
B-2	9.92	628	810	838
B-3	12.11	620	805	823
B-4	23.50	635	805	825
C-1	3.77	622	815	842
C-2	7.08	620	818	842
C-3	9.52	622	810	838
C-4	11.65	635	820	840
Q-2	76.49	630	785	815

11개 시료의 시차열 분석 결과는 <表-2>, Chart는 <그림-1>과 같다. 탈탄산온도 범위가 620~842°C로서 순수 석회석의 탈탄산온도 898°C보다는 상당히 낮은 온도임을 나타낸다. 그런데 각 시료의 품위가 상당히 상이한데 비하여 peak 크기, peak 시작과 끝의 온도차이가 크지 않아서 1,000°C까지의 DTA Curve로는 어떤 뚜렷한 특성을 발견하지 못하였다.

3.3 X-Ray 회절분석 결과

석회석 10개, 흰 석영맥암석 1개, 합계 11개 시료의 XRD 분석 결과는 <表-3>, XRD pattern은 <그림-2>와 같다.

<表-3> 및 <그림-2>를 종합해 보면 분석회석의 품위는 상호 다르나 대체로 그 구성 광물은 일정하다는 것을 알 수 있다. 즉 주종광물은 Calcite, Quartz, Dolomite가 대부분이며 미량함유 광물로는 白雲母(Muscovite)가 있었고 그외에도 석회석의 품위 및 채굴지역에 따라 점토류, 장석류 및 기타 광물이 있는 것으로 본다.

3.4 현미경 관찰

편광 현미경 관찰에 의한 Calcite와 Quartz의 입경크기 분석 및 광물결정의 분포 상태를

석회석의 XRD 분석 결과

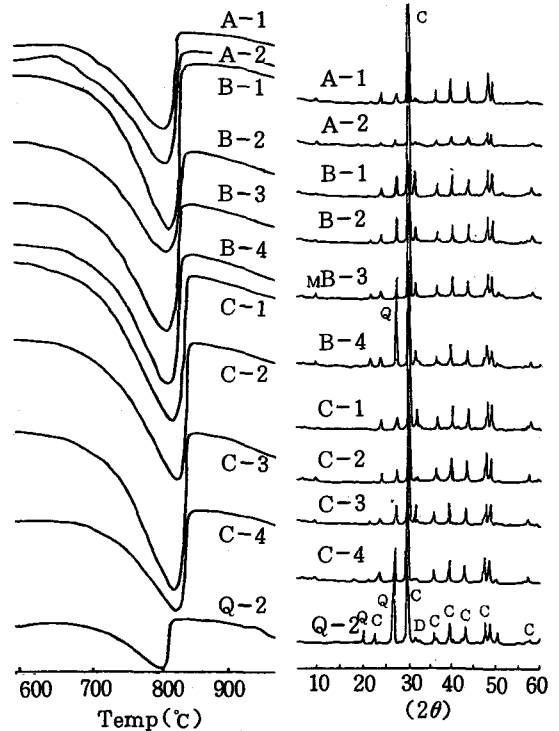
<表-3>

Sample No.	SiO ₂	Calcite	Dolomite	Quartz	Muscovite	주요 광물
A-1	6.47	****	—	*	—	C, Q
A-2	9.82	****	—	*	—	C, Q
B-1	4.16	****	*	*	—	C, Q, D
B-2	9.92	****	*	*	—	C, Q, D
B-3	12.11	****	*	**	—	C, Q, D
B-4	23.50	****	*	**	—	C, Q, D
C-1	3.77	****	*	*	—	C, Q, D
C-2	7.08	****	—	*	—	C, Q
C-3	9.52	****	*	*	—	C, Q, D
C-4	11.65	****	—	*	—	C, Q
Q-2	76.49	****	—	***	—	C, Q

주) **** ← — C: Calcite : CaCO₃
 major trace Q: Quartz : SiO₂

D: Dolomite : CaCO₃·MgCO₃

M: Muscovite: K₂O·3Al₂O₃·6SiO₂·2H₂O



<그림-1> 석회석의 DTA Curves

<그림-2> 석회석의 XRD Patterns

관찰한 결과는 <表-4>와 현미경사진 <그림-3>과 같다.

상기 결과에서 먼저 A, B, C 시료에 대한 것을 먼저 설명하고 나중에 Q 시료에 대하여 설명코자 한다.

① A, B, C 시료 중 Calcite의 경우 최대입경과 평균입경이 상호 연관성 없이 각 시료마다 변화가 심한 것을 보여주고 있다. A-1, A-2, C-2는 최대입경이 다소 크게 나타나는 반면 평균 입경은 40 μ 또는 60 μ 로 비교적 양호하나 입경의 차이가 불균일한 편이다. B-1, C-1은 최대입경은 크지 않고 평균 입경은 약간 큰 편이나 입경 분포가 대체로 균일한 편이다. 나머지 시료도 평균 입경이 80 μ 이하로 Calcite 입경으로는 대체로 크지 않은 편이다.

② Quartz의 경우 B-3, B-4, C-3, C-4 최대입경 및 평균입경이 대체로 큰 편이다. 나머지 시료는 80 μ 또는 100 μ 로 대체로 양호하다.

①, ②의 경우 결정들의 분포모양, 균일성 등에 대해서는 <表-4>에 열거하였다.

③ Q 시료의 경우 Q 시료는 앞에서 언급한 바와 같이 실제 석회석으로 사용하지 않고 석회석 채굴시 완전 선별이 곤란하므로 극히 일부

나마 혼입은 불가피한 실정이다. 따라서 이런 흰 석영암석에 대하여 분석 검토해 본 것이다. 앞의 표에서 보는 바와 같이 흰 석영암석 중 광물은 거의 Calcite와 Quartz가 혼재된 것이며 혼재 비율은 본 Q-2 시료의 경우 Calcite 약 20%, Quartz 약 80%이었다. 실제 혼재비율은 다양하며 일정하지 않고 다만 유리 광택의 백색 Calcite와 Quartz가 혼재된 것은 명백한 것이다. 이 흰 석영암석 중 Calcite와 Quartz의 입자크기는 <表-4> 및 현미경 사진 <그림-3>에서 보는 바와 같이 보통 석회석 중의 입자크기보다 월등히 큰 입경이 무려 1,000~2,000 μ 의 과대 조립결정으로서 매우 선명한 구조를 보이고 있다. 따라서 이런 흰 석영맥은 보통 석회석과는 근본적으로 차이가 있는 과대 조립결정질이므로 분쇄성이나 반응성에 있어 문제가 있을 것으로 예측되는 것이다.

3.5 분해성 및 반응성 검토

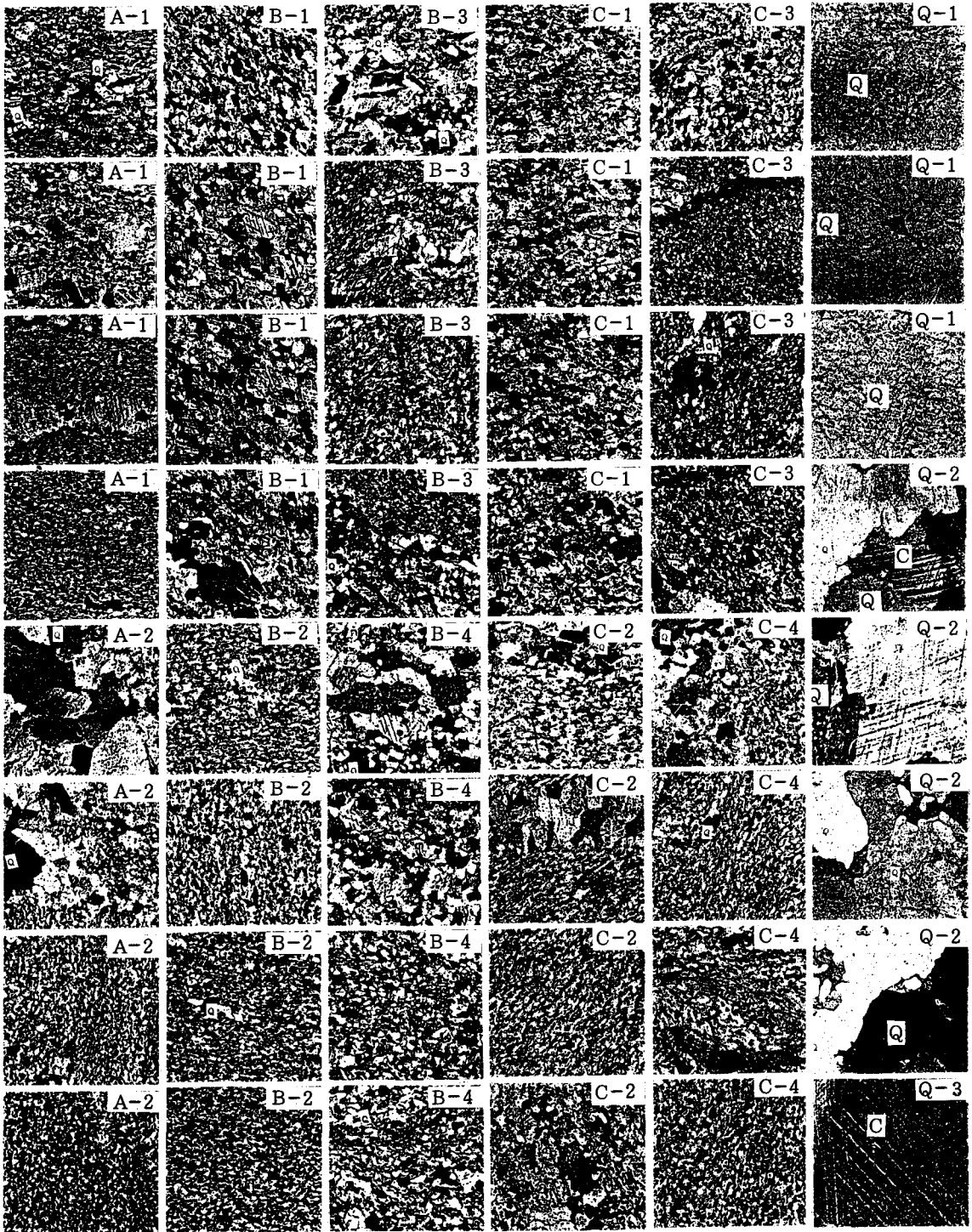
3.5.1 분쇄성 시험 결과

앞의 XRD 분석과 편광현미경 관찰결과에서 보는 바와 같이 본 석회석의 주종광물은 Calcite

편광현미경 관찰 결과

<表-4>

No.	SiO ₂ (%)	Calcite (μ)		Quartz (μ)		Texture
		Max	Ave	Max	Ave	
A - 1	6.47	706	40	250	80	미립질 · 분포불균일 · 석영 밀집모자이크 구조
A - 2	9.82	600	40	250	80	미립질 · 일부결정질 · 분포불균일 · 석영 모자이크 구조
B - 1	4.16	400	160	300	100	결정질 · 분포균일 · 석영미립질
B - 2	9.92	200	40	200	80	미립질 · 분포균일 · 석영미립질
B - 3	12.11	400	80	300	150	미립질 · 일부결정질 · 분포불균일 · 석영 모자이크 구조(압력받은 혼적)
B - 4	23.50	500	80	300	150	결정질 · 분포불균일 · 석영 모자이크 구조(부분적 풍화)
C - 1	3.77	400	120	200	80	결정질 · 분포균일 · 석영미립질
C - 2	7.08	600	60	300	100	미립질 · 일부결정질 · 분포불균일 · 석영 모자이크 구조
C - 3	9.52	350	60	300	150	미립질 · 일부결정질 · 분포불균일 · 석영 모자이크 구조(부분적 풍화)
C - 4	11.65	350	60	300	150	미립질 · 일부결정질 · 분포불균일 · 석영 모자이크 구조(이물질관입)
Q - 1	95.30					거대조립질 · 결정이 매우 신선하다. (Calcite와 석영 공히) 석영표면에 일부 Crack이 나있음.
Q - 2	76.49	1,500	1,000	2,000	1,000	
Q - 3	0.80					



<그림-3> 현미경 사진

분쇄성 시험 결과

<表-5>

No.	Si O ₂ (%)	Grinding 30sec		Grinding 60sec	
		44 μ (%) 잔 사	88 μ (%) 잔 사	44 μ (%) 잔 사	88 μ (%) 잔 사
A - 1	6.47	22.1	15.0	11.8	4.6
A - 2	9.82	23.2	14.6	13.6	5.0
B - 1	4.16	18.2	7.4	11.9	2.8
B - 2	9.92	20.5	11.6	11.5	3.9
B - 3	12.11	22.8	13.2	14.3	5.5
B - 4	23.50	27.5	13.5	16.3	6.2
C - 1	3.77	17.1	5.8	10.5	2.1
C - 2	7.08	16.6	6.4	8.6	2.3
C - 3	9.52	26.2	16.9	16.2	5.8
C - 4	11.65	21.8	11.8	12.1	3.9
Q - 1	95.30	40.2	22.6	25.6	7.7
Q - 2	76.49	32.1	14.5	22.0	7.1
Q - 3	0.80	28.2	12.3	18.3	6.8

와 Quartz이다.

이 두 광물의 함량, 입자의 크기, 분포상태, 또 미량성분의 영향으로 각 석회석의 반응성 내지 易燒成에 큰 영향을 미치리라고 본다. 그래서 이 두 광물의 함량, 입경, 분포상태에 따라 각 석회석의 분쇄성이 상이할 것으로 보고 분쇄성을 시험한 바 그 시험결과는 <表-5>와 <그림-4>와 같다.

위 <表-5>, <그림-4>의 결과를 보면 A, B, C 시료 10개 중 B-1, C-1, C-2 3개 시료의 분쇄성이 대체로 양호하고 B-2은 보통이고 나머지 시료는 불량한 편이다.

<表-4>의 입경분석과 <그림-3>의 현미경 사진 결과를 보면 <表-4>의 입경분석 결과와 분쇄성 결과와는 잘 일치되지 않으나 현미경 사진에서 결정의 분포상태 즉 미립질이나 결정질이나 협잡물이 적고 입자분포의 균일성 특히 석영의 함량, 입자크기와 그 분포상태, 즉 밀집되었나 분산되었나에 따라 분쇄성과 상당히 연관이 있음을 알 수 있었다. 다음 <表-6>은 시료별 분쇄성에 따른 현미경 조직을 관찰한 것이다.

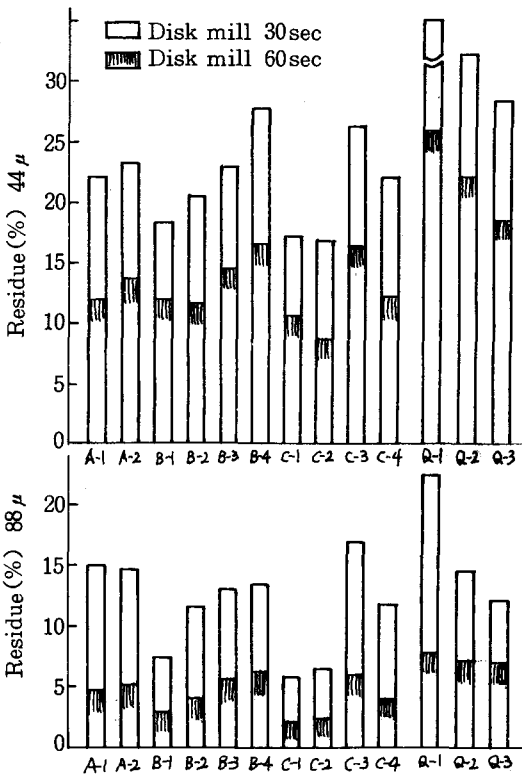
상기 결과를 보면

① Calcite의 구조가 결정질이고 평균입경이 120 μ 또는 160 μ 으로 다소 크더라도 석영의 평균입경이 100 μ 이하이고 석영결정이 미립질로 분산되어 있을 때 분쇄성이 양호한 것으로 나타났다.

② Calcite의 평균입경이 작고 미립질을 이루고 있어도 석영의 입경이 150 μ 정도로 다소 크고 석영결정이 밀집해서 모자이크구조를 이루고 있을 경우 분쇄성이 불량한 것으로 나타났다.

③ SiO₂가 낮을 경우 대체로 분쇄성이 양호하고 SiO₂가 높을수록 석영의 입경이 100~150 μ 정도로 커지고 석영입자가 부분적으로 밀집 모자이크 구조를 이루고 있고 이때 Calcite의 입자도 미립질과 결정질로 불균일한 분포를 보이고 있다.

④ SiO₂ 12~14%의 비교적 저품위 석회석에서는 고품위 석회석에 비해 결정분포가 불균일하고 변화가 많으며 이물질도 나타나고 있다.



<그림-4> Grindability Test

분쇄성에 따른 현미경 조직분석

〈表-6〉

분쇄성	시료 No.	SiO ₂ (%)	평균 입경(μ)		결정 조직		결정의 균일성	석영의 밀집성	협잡물 유태
			Calcite	Quartz	Calcite	Quartz			
양호	B-1	4.16	160	80	결정질	미립질	균일	분산	무
	C-1	3.77	120	80	결정질	미립질	균일	분산	무
	C-2	7.08	60	100	미립질	모자이크조직	불균일	부분밀집	무
보통	B-2	9.92	40	80	미립질	미립질	균일	분산	무
불량	A-1	6.47	40	80	미립질	모자이크조직	불균일	밀집	무
	A-2	9.82	40	80	미립질	모자이크조직	불균일	밀집	유
	B-3	12.11	80	150	미립질	모자이크조직	불균일	밀집	유
	B-4	23.50	80	150	결정질	모자이크조직	불균일	밀집	유
	C-3	9.52	60	150	미립질	모자이크조직	불균일	밀집	유
	C-4	11.65	60	150	미립질	모자이크조직	불균일	밀집	유

⑤ 흰석영맥인 Q 시료의 분쇄성은 〈表-4〉, 〈表-5〉, 〈그림-4〉에서 보는 바와 같이 상기한 A, B, C 시료의 보통 석회석과는 근본적으로 큰 차이가 있다. 이것은 〈表-4〉의 현미경분석 결과에서 보는 바와 같이 구성광물의 결정입경이 1,000~2,000 μ 으로 대단히 크기 때문이다. 따라서 현미경 분석에서 측정된 입경과 분쇄성 시험결과와는 상호 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

3.5.2 열처리 후 반응성 시험 결과

Kiln 생산성에 적합한 양질의 석회석이란 미분쇄가 용이하고 열처리시 광물결정을 이루는 반응성이 양호해야 한다.

본 시험을 위하여 3개의 시료를 취하였는데 그 중 2개는 석회석 중 구성광물 입경 및 분포가 균일한 것 중에서 SiO₂ 품위에 따라 양질인 C-1(SiO₂ 3.77%)과 평균 품위인 B-2(SiO₂ 9.92%)이고 나머지 한 개는 석영의 함량은 동일하나 평균입경이 크고 입경분포가 상이할 때 그 반응성이 어떻게 나타나는가를 알기 위하여 C-1 시료에 입경 200~300 μ 인 석영을 첨가시켜 SiO₂ 9.92%가 되게 조제한 시료 Q-4(SiO₂ 9.92%)이다.

이상 3개의 시료에 대하여 각각 1,100°C, 1,200°C, 1,300°C, 1,400°C에서 20분간 소성 후 각 온도에서의 시료를 취하여 XRD분석을 하였다. 그

결과는 〈表-7〉, 〈그림-5〉와 같다.

〈表-7〉의 결과로부터

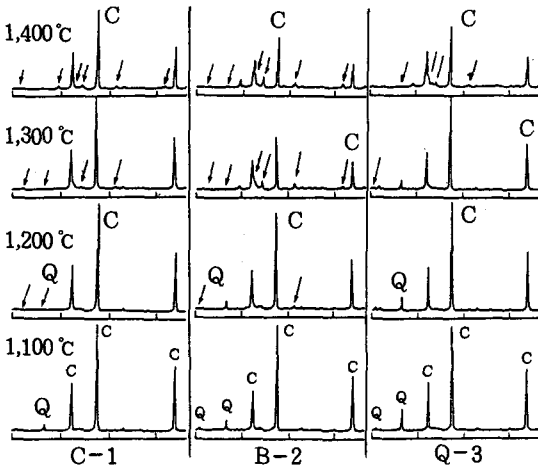
① C-1과 B-2를 비교해 보면 C-1의 경우 Quartz가 1,200°C에서 반응하여 소멸되었으며 B-2는 1,300°C에서 나타나는데 1,400°C에서는 B-2가 C-1보다 더욱 활발한 광물결정을 생성하는 것으로 나타났다. 이것은 C-1은 광물결정 생성에 필요한 SiO₂ 함량이 다소 적기 때문인 것으로 본다.

각 온도별 XRD 분석 결과

〈表-7〉

No.	온도 (%)	Mineral Composition			
		CaO	Quartz	C ₂ S, C ₃ A, C ₄ AF, C ₃ S	
C-1	1,100	***	**		—
	1,200	***	—		—
	1,300	**	—		*
	1,400	*	—		*
B-2	1,100	***	**		—
	1,200	***	*		—
	1,300	***	—		*
	1,400	*	—		**
Q-4	1,100	***	**		—
	1,200	***	**		—
	1,300	**	**		—
	1,400	*	—		*

주) *** ← major → minor



〈그림-5〉 각 온도별 XRD 분석

② B-2와 Q-4를 비교하면 Q-4는 반응성이 상당히 불량한 것으로 나타났다. 두 시료 모두 SiO₂는 9.92%로 같으나 상기에서 언급한 바와 같이 Q-4는 B-2에 비해 석영의 입경이 크고 또 석영 결정의 분포의 불균일한 상태인 것이다.

상기 ①, ②를 종합할 때 석회석의 반응성은 구성광물의 함량, 결정의 크기 특히 Quartz의 입경과 구성광물결정들의 균일한 분포상태 유지 그리고 이물질과 미량성분의 함유상태에 따라 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

4. 結 論

단양군 매포읍 가곡면 소재 당공장 광산 영춘 90호, 100호 광구에서 채취한 석회석에 대하여 그 구성광물과 결정조직의 반응성에 대해 검토한 바 그 결과는 다음과 같다.

1) 석회석의 주종광물은 Calcite, Quartz, Dolomite이며 미량광물로는 주로 Muscovite 등이 있음을 알 수 있었다.

2) Calcite 결정은 미립질과 결정질이 있으며 이것은 석회석품위나 석회암지역에 따라 일정한 편이 아니고 대체적으로 평균입경 100 μ 이하의 미립질이 많은 편이다. 다만 최대입경은 석회암층 품위에 따라 200 μ에서 1,000 μ까지 불규칙하게 나타났다.

3) 석회석 중 Quartz의 함량, 결정의 크기 (최대입경과 평균입경), 결정의 분포조직(분산시 또는 모자이크 조직으로 밀집시)에 따라 분쇄성에 큰 영향을 미치고 있었다. Quartz의 결정은(석회석 중 SiO₂ 3~12%) 최대입경은 200~300 μ, 평균입경은 80~150 μ를 나타내었다. Quartz의 함량이 작되 입경이 100 μ 이하 미립질이고 모자이크 조직이 아니며 분산되어 있을 때가 분쇄성이 양호하였다.

4) 본 석회암층에 부분적으로 산재해 있는 흰 석영맥 암석을 XRD 현미경분석한 결과 Calcite와 Quartz로 순백색을 보이며 각기의 입경이 최대 2,000 μ, 평균 약 1,000 μ인 거대한 결정으로 서로 혼합되어 있었으며 이중 Calcite도 분쇄성시험 결과 현미경분석 결과에서 나타난 바와 같이 매우 불량하였다.

5) 석회석의 결정분포가 균일하고 Quartz의 결정이 미립질인 것이 분쇄성과 반응성에서 양호하였다. 또한 석회석의 반응성은 구성광물의 종류와 함량, 결정크기, 결정조직, 분포상태, 균일성, 미량성분에 따라 큰 영향이 있고 특히 Calcite는 결정분포가 균일하고 Quartz의 결정은 미립질이며 분산된 상태와 기타 부수광물의 함량이 적은 것이 양호하다는 것을 알 수 있었다.

〈참 고 문 헌〉

1. A.K. Chatterjee, "Cement raw materials & raw mixes", Pit & Quarry, 72(3), 103 (1979).
2. H.C. Fischer, "Calcination of Calcite; I. Effect of heating rate & temperature on bulk density of calcium oxides", J. Am. Ceram. Soc. 38(7), 245~251 (1955).
3. H.C. Fischer, "Calcination of Calcite; II. Size & growth rate of calcium oxide crystallites", J. Am. Ceram. Soc. 38(8), 284~288 (1955).
4. 河村繁雄 외, "석영 및 장석이 클링커의 소성반응에 미치는 영향, 日本 Cement 기술연보(1968).
5. 임응국 외, "규산질원료의성상이 클링커 소결 반응에 미치는 영향", 요업학회지 18(4), 219~228 (1981).
6. 한기성 외, "한국석회석의 열분해특성 및 가열에 의한 상 변화에 관한 연구", 요업학회지 20(1), 13 (1983).