

Al₂O₃-SiO₂계 폐내화물을 이용한 재생캐스타블에 있어서 잔존수축의 제어

이상완 · 김효준 · 김의훈*
산업과학기술연구소 내화물연구실
*삼화화학주식회사
(1991년 10월 25일 접수)

Control of Permanent Shrinking of Recycled Castable Refractories from Waste Refractories of Al₂O₃-SiO₂

Sang-Wan Lee, Hyo-Joon Kim and Eui-Hoon Kim*
Refractory Research Lab., RIST
*Sam-Hwa Chemical, Co. Ltd.
(Received October 16, 1991)

요 약

Al₂O₃-SiO₂ 성분을 갖는 폐내화물을 이용한 재생캐스타블의 사용한계온도를 향상시키기 위하여 잔존수축 요인을 조사하고 수축억제 방법을 제시하였다. 폐내화물은 생원료에 비해 기공율이 크므로 조골재로서 폐내화물을 사용한 캐스타블은 골재주위의 CaO 성분이 골재내부로 침투하여 액상소결을 촉진하므로 가열 후 기공율이 저하한다. 조골재로서 생원료인 카올린 샤모트를 사용하면 기공을 감소에 의한 수축을 억제할 수 있다. Kyanite를 첨가하면 가열 전후 광물들의 비중차이에 의한 수축을 억제할 수 있다. 카올린 샤모트와 kyanite 첨가에 의해 재생 캐스타블 내화물의 사용한계온도를 1500°C까지 향상시켰다.

ABSTRACT

The reason for permanent shrinking of recycled castable refractories from aluminosilicate waste refractories was investigated and the method to control shrinking is suggested in order to increase maximum service temperature. The porosity of castable refractories with waste material as large aggregate decreases after heat treatment because the porosity of waste refractories is greater than the of green material, in which CaO around large aggregate penetrates into aggregate and promotes liquid phase sintering. The shrinking of recycled castable refractories resulted in the decrease in porosity can be controlled by addition of green kaolin chamotte as large aggregate. The shrinking of recycled castable refractories caused by the differences in densities of mineral phases before and after heat treatment can be controlled by addition of kyanite. The use of green kaolin chamotte and kyanite increases the service temperature of recycled castable refractories up to 1500°C.

1. 서 론

각종 노설비에서 발생하는 폐내화물로부터 추출된 골재는 순도가 낮고 물리적 특성이 열화되어 있을 뿐 아니라 수거시 마다 그 특성 편차가 크기 때문에 고온용 고급 내화물의 원료로서는 사용이 곤란하지만, 적절한 선별 및 정제를 하면 비교적 저온성 내화물의 원료로서는 활용이 가능하다.

특히 Al₂O₃-SiO₂계 성분을 갖는 폐내화물은 상용 캐

스타블의 골재와 화학조성이 유사하므로 저급 상용 캐스타블 원료로서 널리 이용되고 있다¹⁾.

그러나 이제까지의 폐내화물을 골재로 사용한 캐스타블 내화물은 가열 후 잔존체적 변화가 매우 크므로 사용되는 폐내화물 자체의 내화도에 비해 사용한계온도가 매우 낮은 단점이 있다²⁾. 따라서 폐내화물을 이용한 캐스타블 내화물의 사용한계온도를 향상시키기 위해서는 가열 후 잔존체적변화를 억제하여야 한다.

본 연구에서는 폐내화물 활용 캐스타블 내화물의 사

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials

Component Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
WC	44.95	46.76	2.32	0.39	0.49	0.87	0.49	1.02
WA	32.60	65.66	1.23	0.16	0.10	0.60	0.27	0.45
Chamotte	46.70	40.74	3.00	0.52	0.89	0.85	1.25	0.21
Alumina Cement	4.10	54.56	0.73	0.50	35.77	2.34	0.11	0.30

Table 2. Bulk Density and Apparent Porosity of Aggregates

Property Aggregate	Bulk Density (g/cm ³)	Apparent Porosity (%)
WC	2.32	16.7
WA	2.69	15.1
Chamotte	2.33	7.2

용한계온도를 향상시키기 위하여 하이 알루미나질, 샤모트질 등의 폐내화물로부터 추출된 Al₂O₃-SiO₂계 골재를 원료로 하여 제조한 캐스타블 내화물의 잔존체적 변화요인을 고찰하고 수축 억제방법을 제시하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 사용원료

폐내화물은 Al₂O₃ 등 주요 화학성분의 종류에 따라 분리수거 되지만 실제로는 정확하게 분리되지 않는 것이 보통이다. 본 연구에서는 실험결과의 신뢰도를 높이기 위해 대상 폐내화물 선정시 각 재질별로 사용료에서 직접 수거한 후 슬래그 침윤층을 완전히 제거한 다음 내화물 원층만을 시험용 원료로 사용하였다.

시험에 주골재로 사용된 고 알루미나질 폐내화물(이하 WA로 표시), 샤모트질 폐내화물(이하 WC로 표시), 카올린으로부터 제조된 샤모트 생원료(이하 Chamotte로 표시) 및 알루미나 시멘트의 화학성분을 Table 1에 나타내었으며 Table 2에는 각 골재의 비중·기공율을, Fig. 1에는 각 골재의 XRD 분석결과를 나타내었다.

2.2. 시편제조

Fig. 2에 산중성 폐내화물을 사용하여 제조한 캐스타블 시편의 제조 process를 나타내었으며 각 단계의 세부실험조건은 다음과 같다.

2.2.1 혼련

Table 3의 A, B, C, D조합과 같이 평량한 원료를 건식으로 10분간 혼합한 후 주도를 일정하게 하기 위해

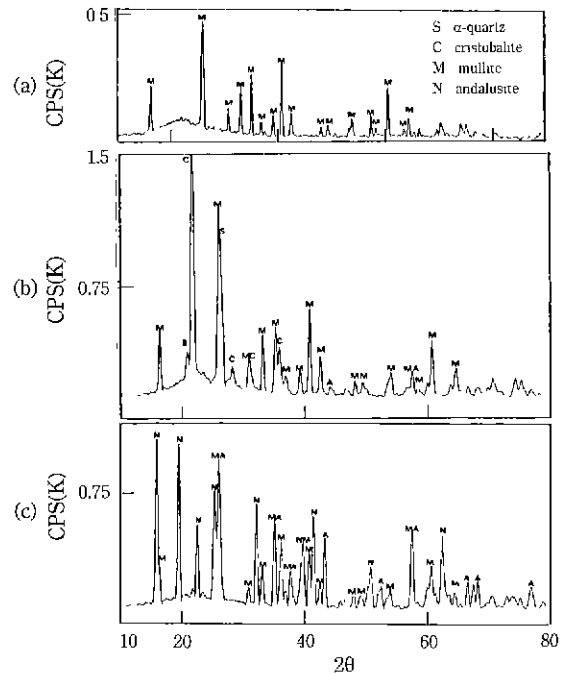


Fig. 1. XRD patterns of aggregates. (a) raw kaolin chamotte, (b) chamotte waste brick (WC). (c) high alumina waste brick (WA)

flow값 200 정도로 수분을 조절하여 만능혼련기에서 15분간 혼련하였다.

2.2.2. 성형

혼련한 시료를 40×40×160 mm 크기의 직육면체 틀에 넣고 KSL 3503의 방법에 따라 물리 특성 시험용 시편을 제조하였다.

2.2.3. 양생, 건조, 소성

성형한 시편은 25℃로 일정하게 고정된 항온항습조에서 24시간 동안 양생한 후 110℃로 24시간 건조하였다. 소성 후 물성변화를 관찰하기 위한 시편은 각 소성온도에서 3시간 유지하였다.

2.3. 측정 및 분석

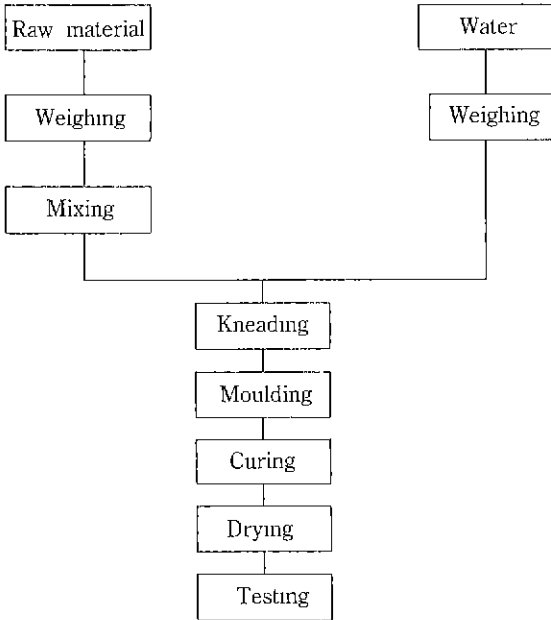


Fig. 2. Experimental procedure.

Table 3. Batch Composition of Castables (part)

Material \ Specimens	A	B	C	D
WC	30		34	
WA	57	87	43	43
Chamotte				34
Kyanite			10	10
Alumina Cement	13	13	13	13

2.3.1. 화학성분·광물성분 분석

KSL 3120에 의해 화학분석을 행하였으며 XRD로 광물성분 변화를 측정하였다.

2.3.2. 선별화율, 비중·기공율 측정

준비된 시편을 KSL 3505(캐스타블 내화물의 선별화율 시험방법)에 따라 건조(110°C×24 h) 후와 소성온도에서 3시간 소성 후의 선별화율을 측정하였다.

골재 및 캐스타블 시편의 비중, 기공율은 KSL 3114에 준해 측정하였다

2.3.3. 미세구조관찰

실체현미경(X 6.6)으로 소성 후 시편의 외관을 관찰하였으며, 시편 각 부분의 화학성분을 EDX로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

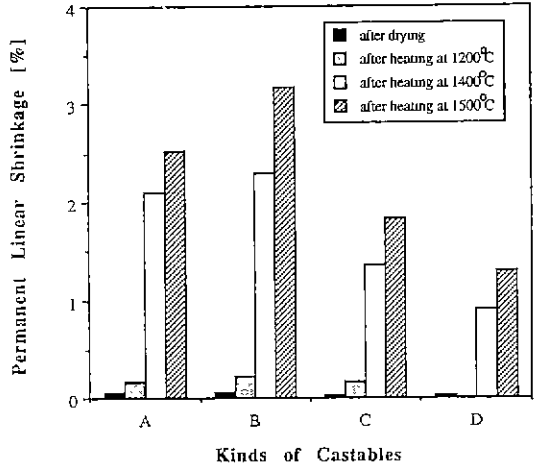


Fig. 3. Permanent linear shrinkage of castables after heat treatment.

3.1. 골재의 특성

상용 캐스타블 내화물의 골재로서 일반적으로 사용되고 있는 chamotte와 비교해 볼 때 WC와 WA는 Table 1과 같이 Al₂O₃ 함량이 많고 불순물의 양이 적어 캐스타블 내화물의 골재로서 요구되는 내화도를 나타낼 것을 예상할 수 있다.

이들의 광물상은 Fig. 1의 XRD 분석결과에 나타난 바와 같다. 즉, chamotte 원료는 α-cristobalite 성분이 거의 없고 회절각 25° 부근에서 유리상의 넓은 비정질 peak와 회절 강도가 낮은 mullite peak만을 갖는 meta-kaolin에서 mullite화 반응이 완전히 진행되지 않은 상태로 존재하며, WC는 mullite, α-cristobalite, α-alumina 등으로 이루어져 있다. 또한 andalusite를 주원료로 사용한 고알루미나질 내화벽돌의 고온에서 사용 후 상태인 WA는 andalusite, mullite, α-alumina 등의 광물로 이루어져 있다.

폐내화물로부터 추출한 골재인 WA, WC의 기공율은 Table 2와 같이 생원료인 chamotte에 비해 2배 이상 크다. 골재의 기공율이 큰 것은 고온가열시 캐스타블의 미립부에 생성된 저융점 물질이 골재내부로 침투하는 것이 용이함을 의미한다.

3.2. 캐스타블 내화물 시편의 특성

Table 3의 A, B조합은 골재로서 폐내화물만을 사용한 것으로서 A조합은 입경 1 mm 이상의 대립골재로서 WC를, B조합은 WA를 사용한 것이다. C, D조합은 부원료로서 kyanite를 일부 첨가한 것으로 C조합의 대립골재는 WC이며 D조합의 대립골재는 chamotte이다.

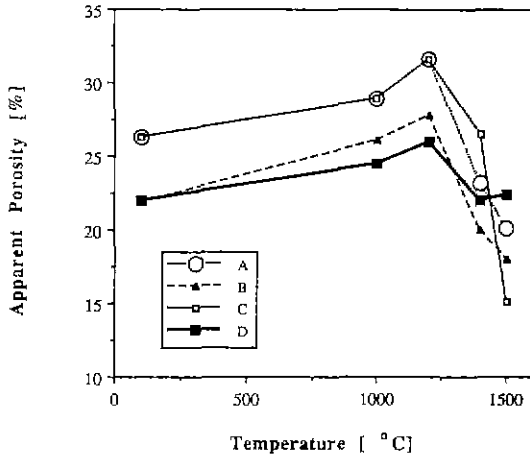


Fig. 4. Apparent porosity of castables after heat treatment.
 A, B, C: castable A, B, C with waste material as a large aggregate
 D: castable D with kaolin chamotte as a large aggregate.

각 조합에 의해 제조된 캐스타블 내화물의 건조 및 소성 후 잔존 선수축율을 Fig. 3에, 기공율을 Fig. 4에 나타내었다.

시험된 캐스타블 시편은 모두가 1400°C 이상에서 격심하게 수축하며, 그 중에서도 A, B, 캐스타블은 1400°C 이상의 온도에서 소성한 후의 잔존 선수축율이 2% 이상으로 매우 높아 사용온도가 1400°C 이상인 사용개소에는 사용될 수 없다.

A조합원료의 일부를 kyanite로 치환한 C조합의 경우 소성 후 잔존 수축율이 다소 개선되었으며, 대립골재로서 생원료인 Chamotte를 사용한 D조합에서는 수축율이 대폭 개선되어 최고 사용온도 1400~1500°C의 사용개소에 충분히 사용가능한 것을 볼 수 있다.

Fig. 4에는 이들 시편의 각 온도 소성 후 기공율 변화를 나타내었는데, 1200°C까지는 소성 후 기공율이 건조 후에 비해 증가되어 있으며 더 높은 온도에서는 소성 후 기공율이 급격히 저하하는 것을 볼 수 있다. 그러나 D 캐스타블의 경우 1400°C 이상의 소성 후에도 기공율의 저하가 그다지 크지 않은 특이한 점을 보여주고 있다.

3.3. 잔존 수축의 제어

캐스타블 내화물이 가열 후 잔존체적변화가 일어나는 원인에는 여러가지가 있지만 결합수분 증발에 의한 기공율 증가, 가열에 의해 광물상의 변화할 때 가열 전과 가열 후 광물들간의 비중차이에 의한 체적변화 및 소결시

Table 4. Molecular Weight and Specific Gravity of Minerals^{4,5,6)}

Mineral	Item	Molecular Weight	Specific Gravity
Corundum (Al ₂ O ₃)		102	3.98
Mullite (3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)		426	3.03
Kyanite (Al ₂ O ₃ ·SiO ₂)		162	3.60
Andalusite (Al ₂ O ₃ ·SiO ₂)		162	3.18
α-cristobalite (SiO ₂)		60	2.32
Anorthite (CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)		278	3.04
CaO·Al ₂ O ₃		158	2.98
3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O		378	2.52
Al(OH) ₃		78	2.42

기공을 감소에 의한 수축 등을 주요원인으로 생각할 수 있다.

캐스타블 구성광물의 가열 전과 가열 후의 구성광물 변화에 따른 체적변화율은 각 광물들의 비중에 의해 다음 식과 같이 계산된다.

$$\Delta V = \frac{\sum n_1 M_1 d_1 - \sum n_0 M_0 / d_0}{\sum n_0 M_0 / d_0} \times 100(\%)$$

ΔV : 체적변화율(%)

n₀ : 반응물의 mole수

M₀ : 반응물의 분자량

d₀ : 반응물의 비중

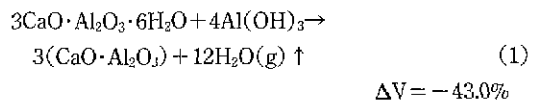
n₁ : 생성물의 mole수

M₁ : 생성물의 분자량

d₁ : 생성물의 비중

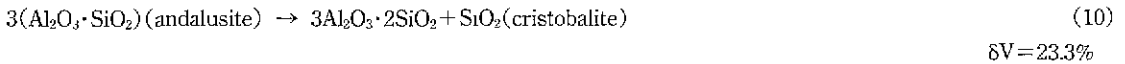
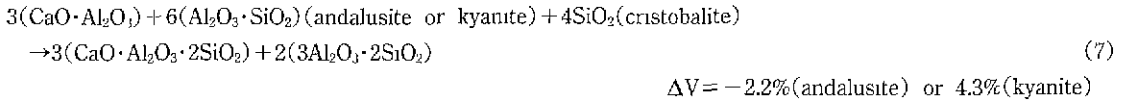
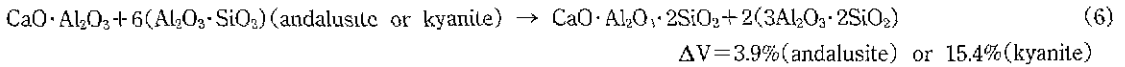
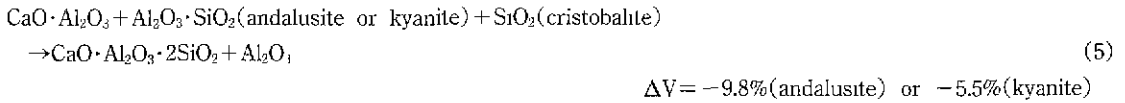
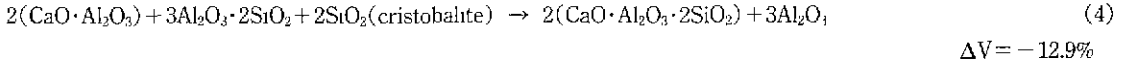
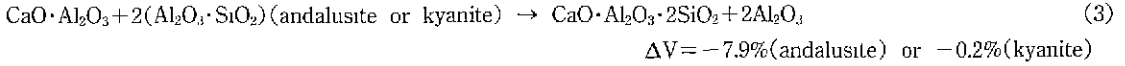
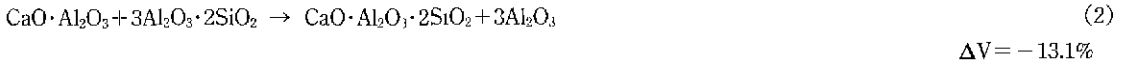
가열 전 건조 캐스타블의 구성광물은 첨가된 kyanite와 골재 구성성분인 mullite, α-cristobalite, andalusite, α-Al₂O₃ 및 알루미나 시멘트의 주요 구성광물인 CaO·Al₂O₃의 수화물 형태인 2CaO·Al₂O₃·6H₂O와 Al(OH)₃ 등이다.

알루미나 시멘트 경화체를 가열하면 210~300°C에서 Al(OH)₃, 300~360°C에서 3CaO·Al₂O₃·6H₂O의 탈수반응이 일어나고 1000°C 이상의 가열 후에는 아래의 식과 같이 CaO·Al₂O₃가 생성된다⁴⁾.



또한 가열 후 캐스타블 내화물의 구성광물로는 mullite, α-Al₂O₃, anorthite 등을 예상할 수 있다. 이러한 캐스타블

내화물의 가열 전과 가열 후 구성광물 차이에 따른 체 적변화를 Table 4의 data에 의해 계산하여 보면 다음



위 식들에서 (2), (3), (4), (5)번 식과 같이 가열 후 구성광물 중 α-Al₂O₃ 성분의 양이 증가할 때는 비교적 많은 수축을 하며 (6), (7)번 식과 같이 mullite 성분이 증가할 때는 거의 수축하지 않는 것을 볼 수 있다.

kyanite는 (9), (10)번 식과 같이 가열 후 자체 팽창하는 물질로서 알루미늄 시멘트 결합 캐스타블에 첨가하였을 때는 (3), (5), (6), (7)식과 같이 수축을 억제하여 준다.

Fig. 5와 Fig. 6에 캐스타블 내화물 시편 A와 D의 가열 전과 가열 후의 XRD 분석결과를 나타내었다.

대립골재로서 페네화물을 사용한 캐스타블 A는 가열 전에는 andalusite, mullite, α-cristobalite, α-alumina 등의 광물상으로 이루어져 있으며 1500℃로 가열한 후에는 새로운 광물상인 anorthite가 형성되고 mullite와 α-alumina 성분량이 증가되어 있다.

대립골재로서 생원료를 사용한 캐스타블 D는

가열 전에 XRD상으로는 andalusite, kyanite, mullite, α-alumina가 검출되지만 chamotte 골재내에는 아직 α-cristobalite로 결정화하지 못한 SiO₂ 성분이 존재한다. 캐스타블 D의 가열 후 광물조성은 역시 증가된 α-alumina, mullite 및 anorthite이다.

이때, Fig. 7에 나타내었듯이 캐스타블 A는 캐스타블 D에 비해 mullite보다 α-alumina 성분량의 증가가 크다. 이는 캐스타블 A에 있어서 가열 전과 가열 후 광물들간의 비중차이에 의한 수축량이 캐스타블 D에 비해 많음을 시사한다.

Fig. 8과 Table 5에는 가열 후의 시편 절단면 확대사진 및 시편 각부분에 대한 EDX 분석결과를 나타내었다.

캐스타블 시편을 사용한 경우 온도 가까이까지 가열하면 외관이 회색에서 짙은 갈색으로 변화하는데, 이는 anorthite의 생성 때문으로 생각된다. 캐스타블 D의 경우 미분부(B-2 부분)는 색의 변화가 있으나 대립골재(B-1

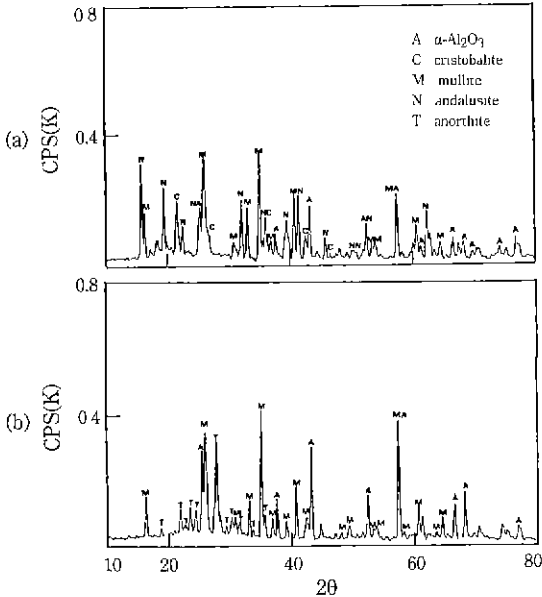


Fig. 5. XRD patterns of castable A using waste brick as a large aggregate. (a) after drying, (b) after heating at 1500°C

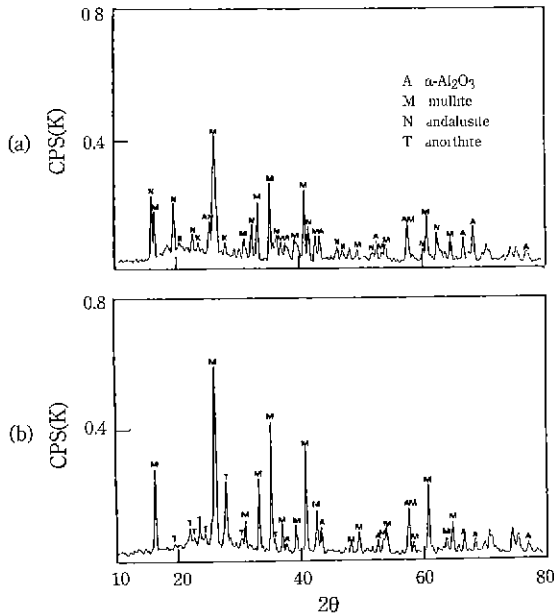


Fig. 6. XRD patterns of castable D using raw chamotte as a large aggregate. (a) after drying, (b) after heating at 1500°C

부분)는 변색되지 않았다. EDX 분석결과에서도 대립골재 내부에 존재하는 CaO 성분의 양은 원래 골재에 함유된 CaO 함량에 비해 거의 증가하지 않은 것을 볼 수

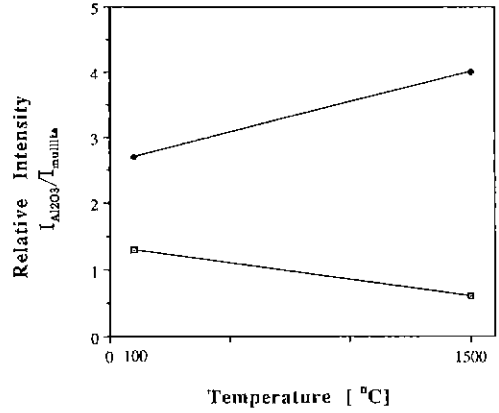


Fig. 7. Relative XRD intensities of castables measured from mullite (111) and α-Al₂O₃ (113) line. ♦: castable A (with waste chamotte brick as a large aggregate) ◻: castable D (with raw kaolin chamotte as a large aggregate)

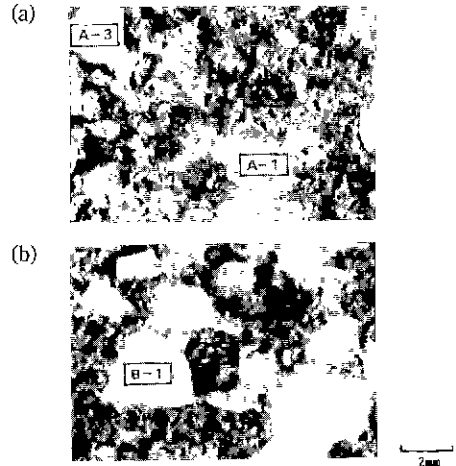


Fig. 8. Optical micrograph of castables after heat treatment (1500°C). (a) Castable A (with raw kaolin chamotte as large aggregate), (b) Castable D (with waste material as large aggregate)

Table 5. EDX Analysis for Each Point of Figure 8

point	component			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃
A-1	49.12	43.25	5.51	2.12
A-2	47.89	43.79	6.40	1.92
A-3	36.38	59.32	1.22	3.09
B-1	37.64	58.56	1.72	2.07
B-2	46.58	45.61	5.72	2.08

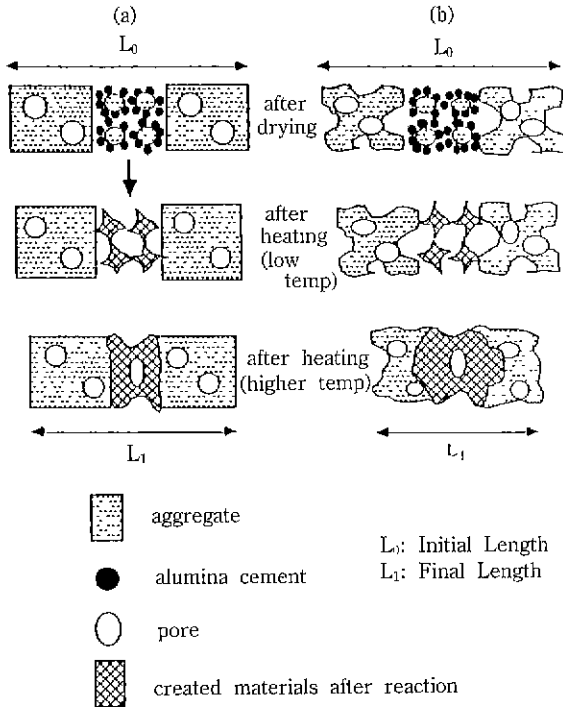


Fig. 9. Schematic illustration of the shrinking process of castables using (a) raw kaoline chamotte as large aggregate and (b) waste material as large aggregate.

있다. 즉 캐스타블 D의 경우 CaO 성분을 포함하는 미분부의 물질이 1500°C 소성 후에도 대립골재 내부로 거의 침투되지 않은 것을 알 수 있다.

캐스타블 A의 경우는 가열 후 시편의 대부분(A-2 부분)이 검은 갈색을 띠고 있으며 아직 색이 완전히 변화하지 않은 대립골재(A-1 부분)에도 CaO 성분이 상당량 존재하는 것을 볼 수 있다. 즉 캐스타블 A에서는 미분부의 CaO 성분을 함유하는 물질이 대립골재 내부로 용이하게 침투하여 대립골재의 조성을 변화시키는 것을 알 수 있다.

이제까지 설명한 시험 결과로부터 각종 폐내화물 활용 캐스타블 내화물의 가열 후 체적변화과정을 요약하면 Fig. 9와 같다.

비교적 낮은 온도에서 가열하면 캐스타블 A, B, C, D는 모두 거의 같은 변형과정을 겪는다.

알루미나 시멘트의 수화물은 (1)식과 같은 결합수의 증발 및 가열 전과 가열 후 광물의 밀도차에 의해 수축한다. 또한 탈수에 의해 생성된 CaO·Al₂O₃와 입경 1 mm 이하의 미립 골재(WA)는 (2), (3), (6)식과 같은

반응에 의해 수축한다. 그러나 이와같은 수축들은 Fig. 9의 2번째 단계에 모식적으로 나타난 바와 같이 캐스타블 전체의 기공율을 증가시키는데 소요되므로 캐스타블의 전체수축율에는 그다지 영향을 주지 않는다. Fig. 4에서도 1200°C까지는 각 캐스타블의 소성 후 기공율이 증가하는 것을 볼 수 있다.

1400°C 이상의 높은 온도에서 가열하면 A, B, C, D 캐스타블은 각각 다른 정도로 수축한다.

캐스타블 A의 경우, 보다 낮은 온도에서 미립부에 생성된 anorthite와 mullite, α-alumina 등에 의해 1350°C 이하에서 생성되는 액상이 개재되는 액상소결로 인해 (α-alumina-mullite-anorthite계의 최소 공용점은 phase diagram상으로 1345°C임) 전단계에서 확장된 기공이 메꾸어지면서 수축한다.

또한 Fig. 9 및 Table 5와 같이 폐내화물 대립골재 내부로 침투한 미립부의 CaO 성분을 함유한 물질은 골재성분 중의 mullite, α-cristobalite 등과 접촉하여 저융점 물질을 형성하므로 가열온도가 높아지면 소결이 일어나 골재자체의 기공이 메꾸어지면서 캐스타블의 수축은 촉진된다.

이와같은 이유로 캐스타블 A는 1400°C 이상에서 가열하면 Fig. 9(b), Fig. 3 및 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 전체기공율이 감소하면서 높은 전체수축율을 갖게 된다.

대립골재로서 WA를 사용한 B 캐스타블의 경우는 대립골재내에 α-cristobalite가 없으므로 대립골재내에 침투한 CaO 성분함유 물질과의 (4), (5), (8)식에 의한 수축이 없다는 것외에는 캐스타블 A와 같은 방법으로 수축이 일어난다.

캐스타블 C는 대립골재로서 폐내화물(WC)를 사용하였으므로 캐스타블 A, B와 비슷한 형태의 수축양상을 보이지만 kyanite 첨가에 의해 (3), (5), (6), (7)의 식과 같이 수축량이 완화되므로 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 다소 낮은 수축율을 갖는다. 대립골재로서 생원료를 사용한 캐스타블 D는 가열시 앞서와는 다른 양상으로 수축한다.

캐스타블 D의 미립부는 1200°C 이하의 낮은 온도에서 가열하면 캐스타블 C와 동일한 반응에 의해 수축하여 캐스타블 전체의 기공율을 증가시킨다. 이 기공은 1400°C 이상의 높은 온도로 가열하면 미립부에서의 액상소결로 인해 메꾸어 지면서 캐스타블 전체를 수축시킨다.

그러나, 캐스타블 D에 대립골재로서 사용된 Chamotte는 폐내화물에 비해 기공율이 낮은 견고한 구조를 가지므로 CaO 성분을 함유한 물질의 대립골재 내부로의 침투가 어려우므로 대립골재는 내화도가 높은 상태를

유지하게 된다(mullite, α -cristobalite계의 공융점은 1595°C임). 따라서 1500°C로 가열시에도 Fig. 9(a)와 같이 대립골재의 액상소결에 의한 수축은 거의 없다.

이와같이 캐스타블 D는 가열시 대립골재의 액상소결로 인한 수축이 거의 없으므로 1400°C 이상 가열 후에 Fig. 3, 4와 같이 수축율이 낮고 기공률 감소도 적다.

이상 살펴본 바와 같이 가열 후 캐스타블 내화물을 수축하게 하는 요인중 가열 전후 광물의 비중차이에 의한 수축을 팽창성 원료인 kyanite 첨가에 의한 완화시켜 주고, 대립골재로서 기공률이 낮은 생 카올린 샤모트를 사용하는 것에 의해 저융점을 형성할 수 있는 물질의 침투를 억제하므로써 액상소결시 골재의 기공률 감소에 의한 수축을 제어하면 폐내화물 활용 재생 캐스타블의 사용한계온도를 증가시킬 수 있다.

4. 결 론

Al_2O_3 - SiO_2 계 폐내화물을 원료로 사용한 캐스타블 내화물의 사용한계온도를 높이기 위한 연구를 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폐내화물은 생원료에 비해 자체기공률이 크므로 캐스타블 내화물의 대립골재로 사용하면, 높은 온도에서 가열시 미립부의 CaO 성분을 함유한 물질이 대립골재

내부로 침투하여 캐스타블 내화물 전체의 내화도를 낮추어 액상소결을 촉진하므로 캐스타블의 기공률을 저하시킨다. 대립골재로서 생원료인 카올린 샤모트를 사용하면 기공률 감소에 의한 수축을 억제할 수 있다.

2) 부원료로서 kyanite를 첨가하면 가열 전후 광물들의 비중 차이에 의한 수축을 완화할 수 있다.

3) 카올린 샤모트와 kyanite를 첨가한 폐내화물 활용 재생 캐스타블 내화물의 사용한계온도는 1500°C 이상이였다.

REFERENCES

1. H. Kurino, T. Miura and T. Haraguchi. "Applications of Refreshed Monolithic Refractories (Part 1)," Taikabutsu (Refractories), **31**, 657-659 (1979).
2. A. Matsuo, S. Miyagawa, K. Ogasahara, M. Kuwayama and T. Tashiro, "Improvement in Monolithic Refractories to Repair Wear Brick for Tundish," Taikabutsu (Refractories), **38**, 850-860 (1986).
3. T. Morimoto, T. Kanatani and R. Ebizawa, "Return Castable," Taikabutsu (Refractories), **31**, 659-662 (1979).
4. 西川 明, 不定形耐火物, Plibrico編, 96-98 (1978).
5. 耐火物과 그 應用, 日本 耐火物技術協會編, 443-446 (1979).
6. 李鍾根, 窯業原料學, 13-54 (1978).