

소성조건에 따른 폐 벤토나이트의 포졸란 반응성에 관한 실험적 연구

- 주수냉각을 중심으로 -

An Experimental Study on the Pozzolan Reaction of discarded Bentonite by Heat Treatment Condition

- Focused on discarded Bentonite by cooling using of Water -

장진봉* 정민수** 김효열*** 강병희****
Jang, Jin-Bong Jung, Min-Su Kim, Hyo-Youl Kang, Beyung-Hee

Abstract

This study aims to propose a fundamental report for pozzolan reaction of discarded Bentonite by heat-treatment as concrete mineral admixture.

As discarded bentonite is clay mineral to contain a great quantity a lot of SiO₂ and Al₂O₃, it is anticipated to reveal pozzolan reaction ability by heat-treatment.

To find out pozzolan reaction ability of discarded Bentonite slurry by heat-treatment, the experiment is excuted Phenolphthalein test, setting test, pH test and the analysis by X-ray diffractor.

As a result of this study, discarded Bentonite slurry can be utilized as concrete mineral admixture by heat-treatment and especially, pozzolan reaction ability of discarded Bentonite slurry is superior to the situation of 500°C~700°C, 60min.

키 워 드 : 폐 벤토나이트 슬러리, 포졸란 반응성, 콘크리트 광물질 혼화제, 소성가공

keywords : discarded Bentonite slurry, pozzolan reaction ability, concrete mineral admixture, heat-treatment

1. 서 론

1.1 연구의 목적

벤토나이트는 양이온 치환성, 점결성, 수화 및 팽윤성 등의 특성이 있어 산업 전반에 걸쳐 이용되고 있다. 특히 물과 접촉하면 팽창하는 팽윤특성을 이용하여 건설산업에서는 벤토나이트를 지하연속벽 및 지하차수벽 공사시 굴착공의 붕괴 방지를 위한 안정액으로서 널리 사용되고 있다.

일반적으로 벤토나이트 안정액은 굴착공에 투입하기 전 품질검사를 실시하여 소정의 품질규준을 만족하지 못하는 벤토나이트 안정액은 폐기하고 새로운 안정액으로 교체하게 된다. 이러한 순환과정에 의하여 굴착공사시에 다량의 안정액 폐기물이 발생되게 되며, 이를 폐 벤토나이트라 한다.

폐 벤토나이트는 높은 함수율로 인해 직접 매립이 곤란하며 방치시 토양 오염 등의 환경문제를 유발함으로써 처리가 매우 어렵다. 이에 정부에서는 산업폐기물 관리법을 제정하여 폐기물에 따른 처리방법을 명시하고 있

으며, 폐 벤토나이트는 단순건조 후 성토용재로 이용하도록 규정하고 있다. 그러나, 대부분의 굴착현장에서 발생되는 폐 벤토나이트는 오수로 흘러 보내어지거나 무단방치 되고 있는 실정이다.

그러나, 벤토나이트 안정액은 폐기시 단일 폐기물로서 배출되므로 혼합폐기물의 형태로 발생하는 기존의 건설 폐기물에 비하여 재활용 가능성이 높다. 또한 벤토나이트는 다량의 규산과 실리카를 함유하고 있어 그 화학조성에 있어서도 재활용 가능성의 범위가 확대될 수 있다.

본 연구에서는 폐 벤토나이트가 다량의 실리카와 알루미늄을 함유한 점토광물이라는 점에 착안하여 소성가공시 포졸란 반응성을 나타낼 것으로 기대하였다.

따라서, 본 연구에서는 소성가공한 폐 벤토나이트의 포졸란 반응성을 검토하여 콘크리트 혼화재로서의 활용가능성을 고찰하였으며, 이상의 결과를 통하여 폐 벤토나이트의 재활용 기술개발을 위한 기초자료를 제시하는 데 그 목적이 있다.

1.2 연구방법 및 범위

벤토나이트는 한번 탈수고화되면 팽윤성을 잃게 되어 안정액으로서의 재사용은 불가능하다. 따라서, 본 연구에서는 폐 벤토나이트의 재활용 기술개발을 위한 연구의 일환으로, 콘크리트 혼화재로서 폐 벤토나이트의 활용가능성을 실험을 통하여 고찰하였다.

* 동아대학교 대학원 석사과정
** 동아대학교 대학원 박사과정
*** 동아대학교 건설기술연구소 특별연구원, 공학박사
**** 동아대학교 건축학부 교수, 공학박사

본 실험에서 사용한 벤토나이트 분말은 실제 건설현장에서 사용후 폐기하는 굴착용 폐 벤토나이트를 수집하여 이용하였다. 수집된 폐 벤토나이트를 건조분쇄 후 설정 온도와 시간에 따라 각각 소성하였으며, 시료의 냉각은 주수냉각 방식으로 급냉하였다.

실험은 소성가공한 폐 벤토나이트 분말(주수냉각)의 포졸란 반응성을 확인하기 위해 페놀프탈레인 반응성 시험, 응집응결 시험, pH시험, X선 회절 분석을 하였다.

이상의 결과를 바탕으로 폐 벤토나이트 분말의 콘크리트 혼화재로서의 활용 가능성을 평가하고, 폐 벤토나이트의 재활용 기술 개발에 관한 기초자료를 제시하는 것은 본 연구의 범위로 한다.

2. 이론적 고찰

2.1 벤토나이트(Bentonite)

벤토나이트는 몬모릴로나이트를 주 구성광물로 하는 점토광물의 일종으로 광물학적 분류에서 스멕타이트 족에 속하는 광물로 Si-4면체층과 Al-8면체층이 2:1 형태의 결정구조를 갖는 미세한 집합체이다.

벤토나이트의 생성과정은 일반적으로 화산분출물의 유리질 성분이나 응회암(凝灰巖)이 열수변질(熱水變質) 및 풍화되어 생성된다.

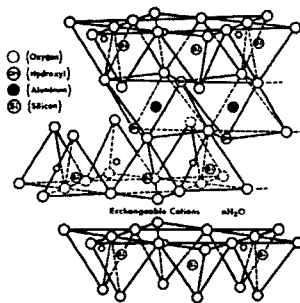


그림 1. 벤토나이트의 결정구조

2.2 벤토나이트의 열적성질

벤토나이트는 크게 Ca계 벤토나이트와 Na계 벤토나이트로 대별할 수 있으며, 각각의 시차열 분석 곡선은 그림 2와 같다.

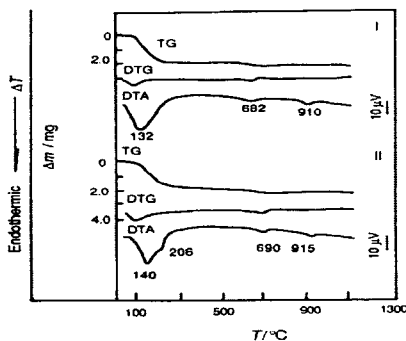


그림 2. 벤토나이트의 시차열 분석 곡선

그림 2에 나타난 바와 같이, 벤토나이트는 여러 온도 조건에서 흡열피크를 나타내고 있다.

Na계 벤토나이트의 경우, 132°C에서 층간수가 탈수되며, 682°C에서 결정수가 탈수되어 결정의 형태가 붕괴되어 대부분 비정질 구조로 변화한다. 그러나, 910°C에서 다시 재 결정화가 이루어져 비수화성의 고온결정상 물질이 생성된다.

Ca계 벤토나이트의 경우, 140~206°C에서 층간수가 탈수되며, 690°C에서 결정수의 탈수작용에 의해 대부분 비정질 물질로 존재한다. 그러나, 915°C에서 Ca계 벤토나이트와 마찬가지로 비수화성의 고온결정상 물질이 생성된다.¹⁾

2.3 폐 벤토나이트의 화학조성

벤토나이트의 사용전-후의 화학적 성분을 파악하기 위하여, KS L 4007 「점토의 화학분석」에 의하여 분석한 결과는 표 1.과 같다.

표 1. 폐 벤토나이트 분말의 화학조성

성분(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
사용전	55.60	15.47	2.82	2.71	5.09	0.85	3.86
사용후	56.66	23.45	1.28	-	-	4.50	1.44

표 1.에 나타난 바와 같이 벤토나이트의 사용전과 사용후에 따른 화학조성의 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 이는 벤토나이트가 현장에 적용시 벤토나이트 안정액의 품질확보를 위하여 철저한 품질관리에 의한 것으로 사료된다.

포졸란 반응은 시멘트 수화과정 중 발생하는 수산화칼슘(Ca(OH)₂)과 혼화재의 실리카(SiO₂), 알루미늄(Al₂O₃)가 반응하여 불용성의 염을 형성하는 반응으로, 혼화재의 화학성분 중 실리카(SiO₂), 알루미늄(Al₂O₃)의 함량이 클수록 포졸란 반응성은 높아지게 된다.

본 연구에서 사용한 폐 벤토나이트의 실리카 함량은 56.66%로 점토질 물질로서는 상당히 높은 수준이며, 알루미늄의 함량 역시 비교적 높다. 따라서 소성가공에 의하여 벤토나이트의 실리카와 알루미늄 모두가 불안정화되거나, 비정질화 된다면 상당히 높은 포졸란 반응성을 가질 것으로 기대된다.

표 2.는 일반적인 콘크리트용 혼화재의 화학조성을 나타낸 것으로, 기타 혼화재와 비교하여 볼 때 벤토나이트의 화학조성은 플라이 애쉬와 유사한 것으로 나타났다.

표 2. 콘크리트용 혼화재의 화학조성

성분 (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
고로슬래그	33.10	13.80	42.40	6.10	0.23	0.31	0.29
플라이애쉬	59.90	27.94	1.75	1.08	2.58	0.70	4.59
실리카 폼	90.00	2.00	0.60	0.60	0.40	1.40	3.00

1) HANDBOOK of THERMAL ANALYSIS, T. Hatakeyama & Zhenhai Liu, WILEY, 1998, p325

3. 실험

3.1 실험계획

본 연구에서는 실험인자 및 수준을 표 3.과 같이 설정하였다.

표 3. 실험인자 및 수준

실험 인자	수준 수
소성온도 (°C)	0, 500, 600, 700, 800
소성시간 (분)	30, 60
냉각 방법	주수냉각
계	10

3.2 사용재료

가. 벤토나이트

벤토나이트의 사용전후의 화학적 성분은 표 4.와 같다.

표 4. 벤토나이트 분말의 화학조성 (%)

성분(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	기타
사용후	56.66	23.45	1.28	-	-	4.50	1.44	13.67

본 실험에서 사용한 벤토나이트는 부산 L 건설현장에서 사용후 폐기하는 굴착용 페 벤토나이트를 수집하여 이용하였다.

벤토나이트는 팽윤성이 있는 물질로서 콘크리트용 혼화재로 이용할 때 다량의 건조수축을 유발할 것을 고려하여, 그 팽윤성을 잃게 하기 위해 먼저 건조로를 이용하여 탈수건조하였다. 건조된 시료를 분쇄하여 고온소성한 후 미분쇄기를 이용하여 분쇄가공하였다.

시료의 소성은 항온 전기로를 이용하였으며, 소성온도와 소성시간을 각각 달리하여 실시하였다. 페 벤토나이트의 소성온도는 500°C, 600°C, 700°C, 800°C로 하였으며, 소성시간은 30분, 60분으로 하였다.

시료의 냉각은 고온소성 페 벤토나이트 분말의 활성도를 높이기 위하여 주수냉각방식으로 급냉처리 하였다.

페 벤토나이트 분말의 제작과정은 그림 3.과 같다.

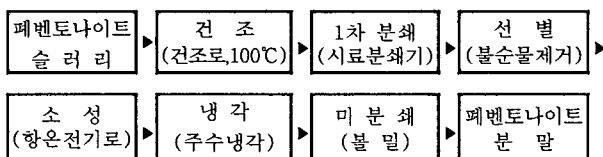


그림 3. 페 벤토나이트 분말의 제작과정

나. 수산화 칼슘(소석회)

수산화 칼슘의 물성은 표 5.와 같다.

표 5. 수산화 칼슘(소석회)의 물성

	CaO	CO ₂	불순물	분말도 잔분	
				600 μ m	150 μ m
함유량(%)	70.0이상	1.5이하	3.0이하	0	5.0 이하

3.3 실험방법 및 측정

가. 페놀프탈레인 반응성 시험

소성온도와 시간에 따라 가공한 페 벤토나이트와 수산화 칼슘의 반응성을 파악하기 위하여 페놀프탈레인 반응성 시험을 실시하였다.

수산화 칼슘 포화용액은 알칼리성으로 페놀프탈레인 시약에 대하여 붉은색의 반응을 나타낸다. 투입한 페 벤토나이트 분말과 수산화 칼슘이 포졸란반응을 일으킨다면 용액은 알칼리성분을 잃게 되어 페놀프탈레인 지시약에 대하여 무색의 반응을 나타내게 된다.

따라서, 본 실험에서는 수산화 칼슘 포화용액 500g에 소성가공한 페 벤토나이트 분말 300g을 투입한 후 7일간 6시간 간격으로 교반·정치하였다. 그 후 시료에 페놀프탈레인 1% 알코올 용액을 떨어뜨려 시료의 색깔 변화를 관찰하여, 페 벤토나이트 분말의 포졸란 반응 여부를 판단하였다.

나. 응집·응결 시험

일반적으로 물질의 응집은 물리적 응집과 화학적 응집으로 대별할 수 있다. 물리적 응집은 단순한 결합력을 가져 다시 물에 교반시 작용한 응집력이 상실되나, 화학적 응집은 화학작용에 의한 불용성 물질을 생성하므로 물에 교반시 흐트러짐이 일어나지 않는다.

따라서, 본 실험에서는 소성온도, 소성시간 별로 가공한 페 벤토나이트 분말을 수산화 칼슘과 중량비 4:1의 비율로 혼합하여 5×5×5cm의 공시체를 제작하였다.

제작된 공시체를 표준조건 하에서 7일간 양생한 후, 물에 교반하여 시료의 흐트러짐을 관찰하였다.

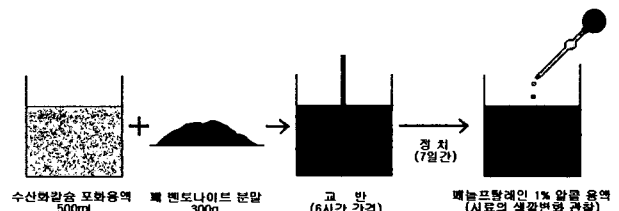


그림 4. 페놀프탈레인 반응성 시험

다. pH 시험

수산화 칼슘 포화용액은 pH 12.5이상의 강알칼리성 용액이다. 수산화 칼슘과 페 벤토나이트 분말이 포졸란 반응을 일으킨다면 용액 속의 수산화 칼슘의 감소로 인하여 pH는 저하하게 된다.

따라서, 본 실험에서는 수산화 칼슘 포화용액 500g에 소성가공한 페 벤토나이트 분말 300g을 투입한 후 6시간 간격으로 교반·정치하여 정치기간 3일, 7일에 용액의 pH를 측정하였다.

라. X선 회절 분석

고체의 분자구조는 크게 결정질과 비정질로 구분된다. X선 회절 시험시 결정질 물질은 X선에 대하여 고

유의 반사각을 가지나, 비정질 물질은 난반사를 일으킴으로 X선 회절 시험시 peak가 나타나지 않거나, 감소하게 된다.

따라서 본 실험에서는 소성온도별, 시간별로 가공한 페 벤토나이트 분말을 X선을 이용 회절분석하여 결정 상태를 판단하였다.

4. 실험결과 및 분석

소성시간과 온도에 따라 제작한 페 벤토나이트 분말의 포졸란 반응성을 파악하기 위한 시험을 행한 결과는 표 6.와 같다.

표 6. 시험 결과

소성 온도(°C)	소성 시간(분)	페놀프탈레인 반응성 시험	응집응결 시험	pH	
				3일	7일
0	0	○	×	11.9	11.3
500	30	×	○	9.1	8.5
	60	×	○	8.9	8.4
600	30	×	○	8.9	8.4
	60	×	○	8.8	8.3
700	30	×	○	9.0	8.5
	60	×	○	9.1	8.6
800	30	○	○	9.7	9.3
	60	○	○	10.2	10.0

※ 페놀프탈레인 반응성 시험 - ○: 붉은색으로 변화, ×: 색깔변화 없음
 ※ 응집응결 시험 - ○: 변화없음, ×: 흐트러짐

4.1 페놀프탈레인 반응성 시험

페 벤토나이트 분말의 소성온도와 시간에 따른 페놀프탈레인 1%알콜 용액에 대한 반응성 시험 결과는 표 6.과 같다.

소성가공을 하지 않은 경우는 페놀프탈레인 지시약에 대하여 붉은 색의 반응을 나타내어 포졸란 반응을 하지 않는 것으로 나타났다.

페 벤토나이트 분말-수산화 칼슘 용액은 소성온도 500°C, 600°C, 700°C의 경우 소성시간 30분, 60분 모두에서 페놀프탈레인 용액에 대하여 반응을 일으키지 않았다. 따라서, 소성가공한 페 벤토나이트 분말과 수산화 칼슘이 반응을 일으키는 것으로 나타났다. 그러나, 소성온도 800°C의 경우 소성시간 30분, 60분 모두에서 페 벤토나이트 분말-수산화 칼슘 용액은 붉은 색의 반응을 나타내어 포졸란 반응을 일으키지 않는 것으로 나타났다.

따라서, 페 벤토나이트 분말은 소성온도 400~700°C의 범위에서 포졸란 반응성을 나타내었으며, 소성시간에 따른 포졸란 반응성의 변화는 없는 것으로 나타났다.

4.2 응집응결시험

수산화 칼슘과 페 벤토나이트 분말을 혼합하여 제작한 공시체의 응집응결시험에 대한 결과는 표 6.과 같다.

소성가공을 하지 않은 페 벤토나이트-수산화 칼슘 공시체는 수중에 침지시 공시체가 흐트러져 포졸란 반응성이 없는 것으로 나타났다.

소성온도 500°C, 600°C, 700°C, 800°C의 경우 소성시간 30분, 60분 모두에서 공시체의 흐트러짐이 관찰되지 않았다. 따라서, 페 벤토나이트는 소성가공의 과정을 통하여 포졸란 반응성을 가지는 것으로 나타났다.

소성온도 800°C의 경우 페놀프탈레인 반응성 시험 결과 색깔변화를 나타내어 포졸란 반응성이 없는 것으로 나타났으나, 응집응결 시험에서는 흐트러짐이 관찰되지 않아 포졸란 반응성을 나타낸 것은 소성온도 800°C 이상에서는 포졸란 반응성이 저하하여 나타나는 현상으로 사료된다.

4.3 pH 시험

페 벤토나이트 분말의 소성온도와 시간에 따른 pH 시험에 관한 결과는 표 6.과 같다.

가. 소성시간 30분

소성시간 30분의 경우 존치기간 3일, 7일에 대한 pH 시험 결과는 그림 5.와 같다.

소성가공을 하지 않은 벤토나이트의 존치기간 3일, 7일의 pH는 11.9, 11.3으로 수산화 칼슘과의 반응성이 낮은 것으로 나타났다.

소성시간 30분의 경우, 존치기간 3일의 경우 소성온도 500°C, 600°C, 700°C, 800°C의 모든 조건에서 pH가 감소하는 것으로 측정되어 수산화 칼슘을 소비하는 것으로 나타났다. 소성온도 500°C, 600°C, 700°C, 800°C에서 pH는 각각 9.1, 8.9, 9.0, 9.7로 측정되어 소성온도 600°C의 경우가 수산화 칼슘과의 반응이 가장 큰 것으로 나타났다.

소성시간 30분-존치기간 7일의 경우, 소성온도 500°C, 600°C, 700°C에서 pH는 평균 약 8.5로 측정되어 수산화 칼슘과의 반응성이 비교적 큰 것으로 나타났다. 그러나 소성온도 800°C에서 pH는 9.3으로 포졸란 반응성이 적은 것으로 측정되었다.

따라서, 소성시간 30분의 경우 페 벤토나이트 분말의 적정 소성온도는 500~700°C 정도가 적합할 것으로 판단된다.

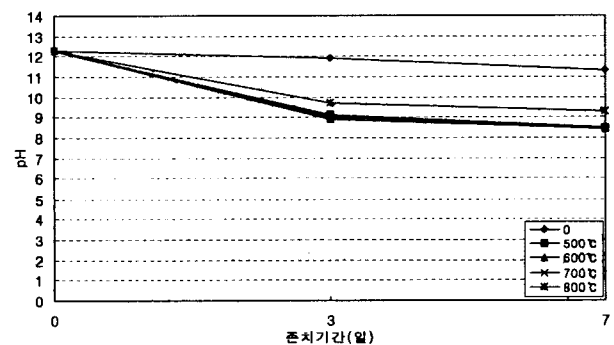


그림 5. 존치기간에 따른 pH의 변화 (소성시간 30분)

나. 소성시간 60분

소성시간 60분의 경우 존치기간 3일, 7일에 대한 pH 시험 결과는 그림 6.과 같다.

소성시간 60분, 존치기간 3일의 경우 모든 조건에서 pH가 감소하는 것으로 나타났다. 소성온도 500°C, 600°C, 700°C에서의 pH는 각각 8.9, 8.8, 9.1로 측정되어

pH가 급격하게 감소하는 것으로 나타났다. 그러나, 소성 온도 800℃에서의 pH는 10.2로 수산화 칼슘과의 반응성이 적은 것으로 나타났다.

존치기간 7일의 경우, 소성온도에 따른 pH 500℃에서는 8.4, 600℃에서는 8.3, 700℃에서는 8.6으로 측정되어, 500℃~700℃의 범위에서의 pH는 평균 8.4로 수산화 칼슘과의 반응성이 큰 것으로 나타났다. 그러나, 소성 온도 800℃에서는 10.0으로 측정되어 포졸란 반응성이 낮은 것으로 나타났다.

이상의 결과를 바탕으로 페 벤토나이트의 적정 소성 온도 500~700℃가 적합할 것으로 사료된다. 또한 소성 시간 30분에 비하여 소성 시간 60분의 경우 pH의 감소가 큰 것으로 나타나, 적정 소성 시간은 60분이 적합할 것으로 판단된다.

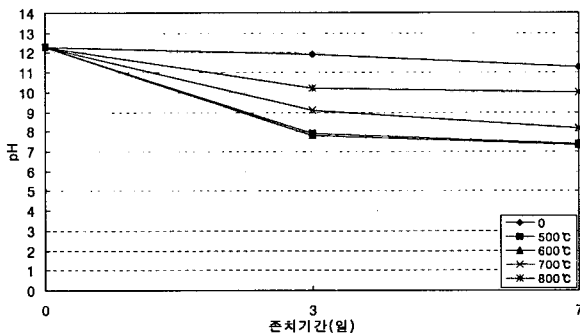


그림 6. 존치기간에 따른 pH의 변화 (소성시간 60분)

4.4 X선 회절 분석

소성온도와 시간에 따라 가공한 페 벤토나이트 분말의 X선 회절분석 결과는 그림 7과 같다.

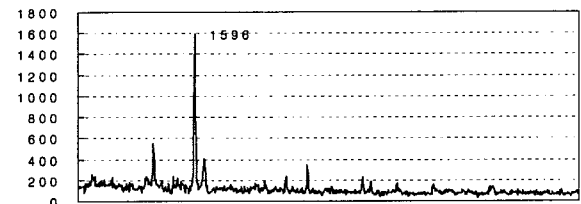
소성가공을 하지않은 페 벤토나이트 분말의 경우는 주 피크(peak)와 여러개의 부 피크가 관찰되었다. 그러나 소성가공을 한 페 벤토나이트 분말의 주 피크와 부 피크는 매우 감소하여 거의 나타나지 않는 것으로 관찰되었다.

일반적으로 X선 회절 그래프에서 피크가 나타나지 않거나 감소하는 이유는 시료중에 결정질 물질의 감소에 의한 것이다. 따라서, 페 벤토나이트 분말은 소성가공을 함에 따라 주 피크와 부 피크의 수가 감소하고, 주 피크의 회절강도도 감소하는 것으로 나타나, 소성가공에 의하여 벤토나이트를 이루는 화합물의 결정이 변화하는 것으로 나타났다.

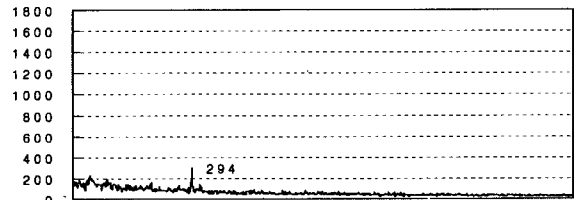
5. 결론

온도와 시간에 따라 소성가공한 페 벤토나이트 분말의 포졸란 반응성 검토를 위해 페놀프탈레인 반응성 시험, 응집응결시험, pH 시험, X선 회절 분석을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

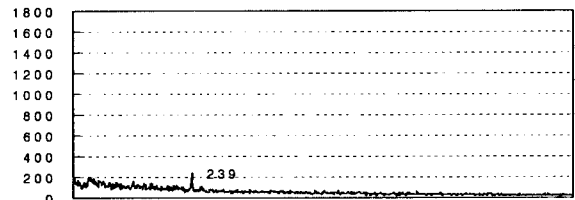
1. 페놀프탈레인 반응성 시험에서 페 벤토나이트 분말은 소성온도 500~700℃의 범위에서 포졸란 반응성을 나타내었으며, 소성시간에 따른 포졸란 반응성의 변화는 없는 것으로 나타났다.



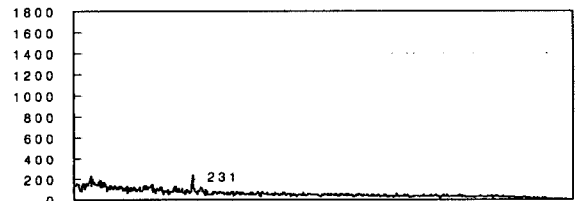
가) 소성온도 0℃·소성시간 0분



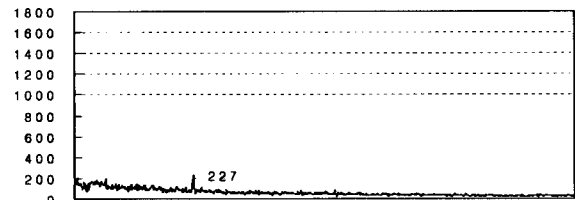
나) 소성온도 500℃·소성시간 30분



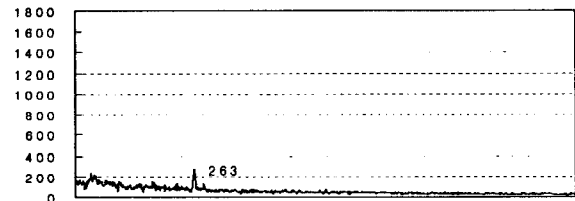
다) 소성온도 500℃·소성시간 60분



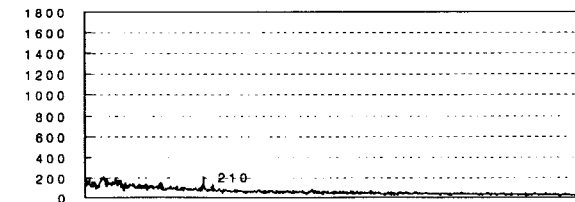
라) 소성온도 600℃·소성시간 30분



마) 소성온도 600℃·소성시간 60분



바) 소성온도 700℃·소성시간 30분



사) 소성온도 700℃·소성시간 60분

그림 7. 소성가공한 페 벤토나이트 분말의 X선 회절 그래프

2. 응집·응결 시험 결과, 소성온도 500℃~800℃, 소성시간 30분, 60분 모두에서 공시체의 흐트러짐이 관찰되지 않아, 폐 벤토나이트는 소성가공의 과정을 통하여 포졸란 반응성을 가지는 것으로 나타났다.

3. pH시험에서 폐 벤토나이트 분말은 소성시 모든 경우에서 수산화 칼슘을 소비하는 것으로 측정되었으며, 폐 벤토나이트 소성온도 500~700℃, 소성시간은 60분의 경우 포졸란 반응성이 큰 것으로 나타났다.

4. X선 회절 분석 결과 폐 벤토나이트 분말은 소성가공시 결정의 변화가 일어나는 것으로 나타났으며, 소성온도 500~700℃, 소성시간은 60분의 경우가 결정의 변화가 큰 것으로 나타났다.

이상의 결과를 바탕으로 폐 벤토나이트는 소성과 냉각의 과정을 통해 포졸란 반응성을 발현하는 것으로 나타났으며, 포졸란 재료로서 적용하기 위한 폐 벤토나이트 분말의 적정 소성온도 범위는 500℃~700℃, 소성시간은 60분이 적합할 것으로 사료된다.

추후 소성가공 폐 벤토나이트 분말을 콘크리트에 적용시 재령별 강도발현 특성과 유동성에 미치는 영향 등 다양한 분야의 연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. F. M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, Chemical Publishing Company, 1971
2. P. Kumar Mehta, Concrete, The McGraw-Hill Companies Inc., 1993
3. A. M. Neville, Properties of Concrete, LONGMAN, 1995
4. 本多淳裕·山田 優, 建設副産物·廢棄物のリサイクル, 省エネルギーセンター, 1994
5. 변근주, 혼화재료, 한국레미콘공업협회, 1990
6. 노진환 외, 벤토나이트와 그 응용, 산업광물은행·한국과학재단, 2000
7. 이종근, 무기재료원료공학, 반도출판사, 1995
8. 정민철, Meta Kaolin 및 Silica Fume을 이용한 고성능 고강도 시멘트 모르타르 특성에 관한 연구, 한국세라믹학회지 제33권 5호, 1996
9. 최희용·황혜주·김문한, 황토반응의 메카니즘에 관한 실험적 연구, 대한건축학회 97 추계학술발표대회 논문집, 1997