

MDF 시멘트 복합재료의 휨강도와 수분민감성에 미치는 수용성 폴리머의 영향

김태현·최상흠
한양대학교 무기재료공학과
(1992년 2월 13일 접수)

The Effect of Water Soluble Polymer on the Flexural Strength and Moisture Sensitivity in MDF Cement Composites

T.H. Kim and S.H. Choi
Dept. of Inorg. Mats. Eng., Hanyang Univ.
(Received February 13, 1992)

요 약

High alumina cement와 수용성 폴리머로서 hydroxypropyl methylcellulose(HPMC) 그리고 polyvinylalcohol(PVA)로 제조한 macro defect-free(MDF) 시멘트 복합재료에서 휨강도, 미세구조, 수화반응 그리고 수분민감성 등에 관하여 연구하였다. HVC-PVA계 시멘트 복합재료는 HAC-HPMC계의 것보다 휨강도 면에서 향상되었고, 특히 10 wt%의 polyvinylalcohol을 첨가한 시편의 휨강도는 160 MPa이었다. 이러한 휨강도의 향상은 거대공극(100 μm)의 제거와 시멘트 입자의 가교에 있어서 수용성 폴리머의 효과와 골재로 작용하는 미수화 입자의 효과 때문이다. 80°C의 물에 3일간 침적한 MDF 시멘트 복합재료의 젖은 상태에서의 수분민감성과 휨강도는 감소되었다.

ABSTRACT

Flexural strength, microstructure, hydration reaction and moisture sensitivity in macro defect-free (MDF) cement, which basically prepared of high alumina cement (HAC) and hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) and polyvinylalcohol (PVA) as water soluble polymer were investigated. Cement composites based on HAC-PVA system were improved in flexural strength than that of HAC-HPMC system especially, the strength of specimens added to 10 wt% of polyvinylalcohol was 160 MPa. These improvements of flexural strength were attributed to not only the effect of water soluble polymer in elimination of macropores (above 100 μm) and cement grain bridging, but the effect of unhydrate cement as an aggregate. Moisture sensitivity and flexural strength in wet condition of MDF cement composites immersed in water at 80°C for 3 days were decreased.

1. 서 론

MDF(Macro Defect Free) 시멘트 복합재료란 시멘트와 수용성 폴리머를 낮은 혼합수량(W/C=0.10~0.15)로 Two roll mill에서 혼합 후 양생시켜 제조한 것으로 시멘트 경화체가 나타내는 낮은 휨강도(Flexural strength)의 주요원인인 공극, 특히 100 μm 이상의 크기를 가진 거대공극(macropore)을 제거하였기 때문에 "Macro defect-Free" 시멘트¹⁻³⁾라 불리우게 되었고, 보통 시멘트 경화체의 휨강도(약 5 MPa)를 150 MPa 이상으

로 크게 증진시켜 건설재료 이외에도 신소재로의 응용⁴⁻⁶⁾에 대한 연구가 활발하게 진행되어오고 있다. 복합재료에 사용되는 수용성 폴리머는 시멘트 입자들간의 윤활성을 향상시키는 역할과 함께 반응성을 가진 유기질의 충전제 역할을 함으로써 거대공극과 같은 결함들을 제거하고 전체 부피 기공률을 떨어뜨리기 때문에 고강도의 특성을 가지는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 그러나 MDF 시멘트 복합재료에 수분이 침입하면 수용성 폴리머가 친수성물질이기 때문에 복합재료를 팽창시키고 이로 인한 기계적 특성이 저하되는 현상을 나타낸다⁸⁾.

Table 1. Chemical Composition and Physical Properties of High Alumina Cement. (wt %)

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Sum
25.27	73.54	0.30	0.01	0.18	99.30

Blaine (cm ² /g)	+88 μm Res.(wt%)	Flow (mm) 20°C		Curing σ (24 hrs) kg/cm ²		Drying σ (48 hrs) kg/cm ²	
		3 mm	30 mm	Bend σ	comp σ	Bend σ	comp σ
		5,322	0.9	235	231	48.6	386

MDF 시멘트 복합재료에 사용되는 시멘트는 크게 나누어 I종 보통 포틀랜드 시멘트와 high alumina cement (HAC)로 구분된다. 또한 polyvinylalcohol(PVA), polyacrylamide(PAA), hydroxypropyl methylcellulose(HPMC) 등이 수용성 폴리머로 사용된다. Sinclair 등⁹⁾은 high alumina cement에 알맞는 수용성 폴리머는 polyvinylalcohol이고, I종 보통 포틀랜드 시멘트에는 polyacrylamide가 효과적이라 하였다. 최근 국내에서는 I종 보통 포틀랜드 시멘트와 수용성 폴리머로서 HPMC에 혼합제를 사용하여 고강도 시멘트 경화체를 제조하였으며 약 100 MPa의 휨강도를 얻었다는 보고¹⁰⁾는 있으나, high alumina cement를 출발물질로 하여 MDF 시멘트 복합재료를 제조한 연구는 아직 보고된 바 없다.

본 연구에서는 high alumina cement와 수용성 폴리머로서 HPMC와 PVA를 첨가하여 MDF 시멘트 복합재료를 제조하고 폴리머 함량의 변화에 따른 휨강도 변화와 복합재료의 미세구조 및 수화생성물 등을 검토하였고, 80°C 수중에 침적시켰을 때의 수분에 대한 민감성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 실험에서 사용한 시멘트는 국내 U회사에서 시판하는 high alumina cement를 사용하였으며 Table 1에 화학조성 및 물리적 성질을 나타냈다. 수용성 폴리머는 시약급의 HPMC(Aldrich 회사, 미국)와 상품명 "Gohsenol KH-17S"의 시판용 PVA(Gohsei회사, 일본)를 사용했고 Table 2에 수용성 폴리머의 물성을 나타내었다. 또한 고성능감수제는 시판용의 sulfonate naphthalene formaldehyde condensate(상품명 Mighty 150)를 사용하였다.

2.2. 시편제작

Fig. 1은 MDF 시멘트 복합재료 제조공정의 흐름도이

Table 2. Physical Properties of Water Soluble Polymer.

(a) Hydroxypropyl Methyl Cellulose (HPMC)

Hydroxypropyl content (%)	Methoxyl content (%)	Average M. N.	Viscosity (2% solution)
10%	30%	86,000	4,000 cp

(b) Polyvinyl alcohol(PVA)

Grade	Viscosity (cps.)	Hydrolysis (mol%)
KH-17S	32~38	78.6~81.5

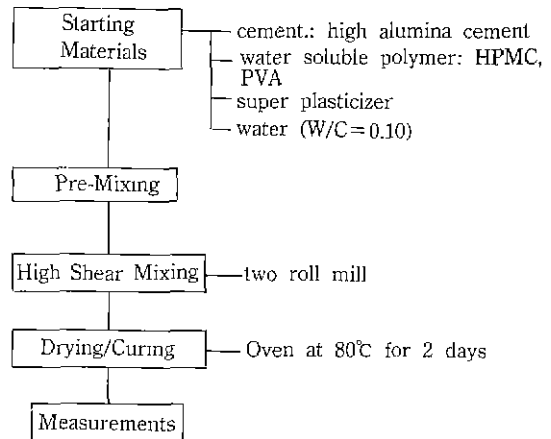


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

다. Table 3에 따라 출발원료를 각각 무게비로 조합하고 two roll mill에 원료를 투입하여 혼합물이 균일한 색상을 나타낼 때까지 약 10분간 sheet 형태로 혼합하였다. Two roll mill의 roll간 회전속도는 각각 60 rpm, 45 rpm으로 1 : 0.77의 회전차를 만들어 원료가 mill내로 투입될 때 강한 전단력을 받아 원료혼합이 용이하도록 제작하였다. 혼합한 시편은 휨강도를 측정하기 위해 약 10 mm×36 mm×2 mm의 크기가 되도록 절단하고 건조기내에서 80°C의 온도를 유지하면서 2일간 건조양생을

하였다.

2.3. 휨강도측정 및 미세구조분석

건조양생 후 시편은 SiC 연마지로 #200부터 #1,200까지 순차적으로 연마를 하고 Instron(모델: 4204, Instron 회사, 일본)을 사용하여 3점 지지법으로 휨강도를 측정하였다. 측정조건으로 cross head speed는 0.5 mm/min, span간 거리는 30 mm로 하였으며, 5개의 시편을 산술평균하여 평균 휨강도값으로 하였다. 강도 측정 후 수화생성물을 관찰하기 위해 X선 회절분석을 하였고, 일부 시편은 diamond paste로 1/4 μm까지 시편의 표면을 연마하고 주사전자현미경과 energy dispersive spectroscopy(EDS)로 MDF 시멘트 복합재료의 미세구조를 관찰하였다.

2.4. 수분민감성

High alumina cement와 수용성 폴리머로서 PVA를 혼합하여 건조양생한 시편은 80°C water bath내에 침적시킨 후 3일간 유지하였다. PVA 첨가량의 변화에 대한 MDF 시멘트 복합재료의 젖은 상태에서의 휨강도를 건조상태와 마찬가지로의 조건으로 측정하였으며, X-선 회절분석을 통한 수화생성물 관찰과 사진관찰로 각 시편들의 연화상태를 검토하였다. 침적 후 일부 시편은 다시 80°C 건조기에서 1일간 재차 건조양생을 하여 휨강도의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 3. Mixing Ratio of Starting Materials.

	HAC	HPMC	PVA	SP	W/C
HP2	100	2	-	3	0.1
HP4	100	4	-	3	0.1
HP5	100	5	-	3	0.1
HP6	100	6	-	3	0.1
HP8	100	8	-	3	0.1
HP10	100	10	-	3	0.1
GP2	100	-	2	3	0.1
GP4	100	-	4	3	0.1
GP5	100	-	5	3	0.1
GP6	100	-	6	3	0.1
GP8	100	-	8	3	0.1
GP10	100	-	10	3	0.1

HAC: high alumina cement
SP: super plasticizer

3.1. MDF 시멘트 복합체의 특성

수용성 폴리머 첨가량의 변화에 따른 MDF 시멘트 복합재료의 휨강도변화를 Fig.2에 나타냈다. PVA, HPMC 모두 첨가량이 많을수록 휨강도는 증가하였고, 각 시편들간의 휨강도값의 오차범위는 약 5 MPa 이내로 비교적 양호했다. 전반적으로 살펴보면 PVA계가 HPMC계에 비해 휨강도 특성이 양호한 것을 알 수 있다. 그 이유는 HPMC계가 거대공극의 제거와 복합재료의 전체 기공률을 낮춰주는 충전제의 역할과 함께 시멘트 입자와 기계적 결합을 하지만 PVA계에서는 시멘트 입자와 반응성을 가진 화학적 결합을 하는 부가적인 요인이 있으므로 해서 휨강도가 더욱 향상되는 것으로 사료된다¹¹⁾. MDF 시멘트 복합재료에서 PVA를 첨가하게 되면 수화반응은 억제되고 이때 폴리머는 시멘트에서의 Ca²⁺, Al³⁺와 반응하여 칼슘아세테이트를 만들고 교차 결합부 폴리머상 생성물을 형성한다¹²⁾. 따라서 PVA는 단순히 입자 윤택성에 도움을 주는 역할 이외의 작용을 하고 있는 것을 알 수 있다.

PVA계에서 PVA를 무게비로 2%를 첨가한 시편의 경우 사용된 폴리머 함량이 적어 충분한 효과를 기대하기가 어려웠으나 6% 이상이 넘으면서 입자윤택 및 충전효과가 크게 향상되어 휨강도가 증진되었고 특히 10%를 첨가했을 때에는 160 MPa의 높은 휨강도를 얻을 수 있었다. 그러나 PVA 첨가량이 10% 이상을 넘어서면 상대적으로 PVA량이 많아져 이에 따른 반응물량이 조합된 혼합수량 (W/C=0.10)으로는 적기 때문에 혼합수량을 약간 증가

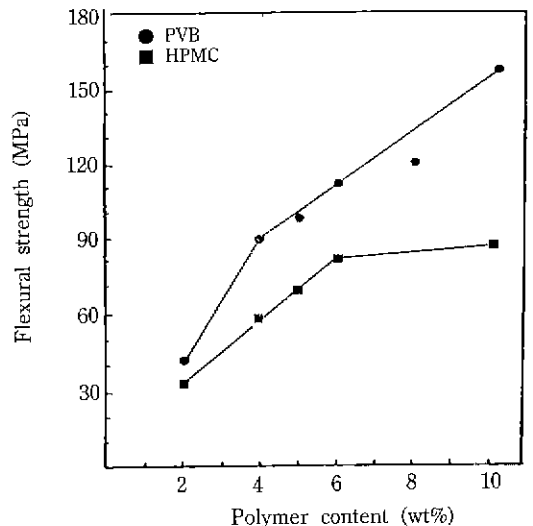


Fig. 2. The effect of water soluble polymer content on flexural strength of MDF cement composites.

시켜야 한다. 그러나 혼합수량이 많아지면 혼합과정 중 roll 벽면에 조립물이 달라붙어 균질한 혼합물을 얻기가 어렵게 된다.

PVA는 요업재료 제조공정에서 가소제로 널리 사용되는 폴리머이며 중합도와 겔화도(hydrolysis) 및 입자의 크기와 형태에 따라 그 종류와 사용조건이 무척 다양하다. 일반적으로는 대부분이 물 증탕에 의해 PVA를 용해시켜 사용하지만 본 실험에서는 분말상태의 것을 직접 사용하여 혼합하였다.

HPMC계에서는 6%를 첨가했을 때 강도 증진 효과가 좋았으며 이것은 HPMC가 PVA보다 점도가 컸기 때문에 (Table 2) PVA계의 경우보다 적은 량, 즉 6% 정도 첨가에서 가장 효과가 우수했던 것이 아닌가 생각된다.

Fig. 3은 high alumina cement와 PVA를 혼합하여 만든 시편의 분말 X선 회절도이다. $C_2AH_3(2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O)$ 및 $C_3AH_6(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O)$ 등의 칼슘 알루미늄네이트 시멘트의 주요 수화물 결정상의 회절선은 보이지 않았다. 이러한 이유는 혼합수량이 너무 낮아(W/C=0.10) PVA가 혼합과정에서 수분을 흡수하기 때문에 수화반응을 일으킬 수 있는 수분량이 적고 시편의 응결이 종결되기 전에 80°C의 건조양생을 하므로 충분히 수화물 결정을 성장시킬 수 있는 여건을 허락하지 않았거나 혹은 수화 결정상의 생성량이 너무 적어서 검출이 되지 않았을 것으로 생각된다. 그러나 30도 부근에서 $CaO \cdot Al_2O_3$ 주 회절선의 회절강도가 줄어드는 것으로부터 일부 수화는

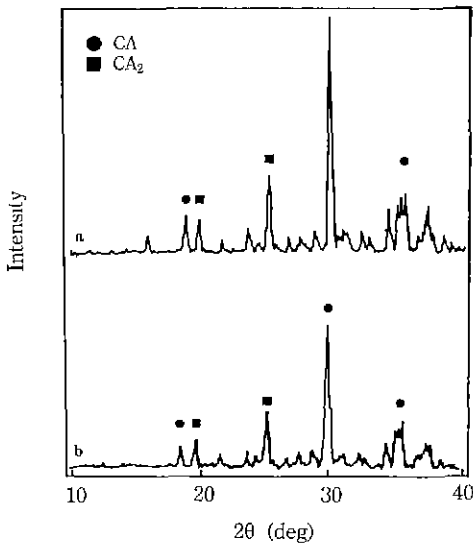


Fig. 3. XRD patterns of (a) high alumina cement, (b) PVA (10 wt%) modified MDF cement composites dried at 80°C for 2 days.

진행하지만 결정상이 아닌 시멘트 겔의 형태를 형성하는 것으로 예상된다. Popoola 등¹³⁾은 MDF 시멘트 복합재료의 미세구조 분석을 통하여 비정질의 상간내부에 50 Å에서 80Å의 직경을 갖는 미세결정을 찾아내고 공간 역격자를 측정하여 이것이 pseudo hexagonal 형태의 수화물인 C_2AH_3 이라는 것을 확인했으나 역시 X선 회절 분석으로는 확인할 수 없었다고 보고하였다.

3.2. 미세구조

Fig. 4는 PVA를 6 wt% 첨가하여 만든 MDF 시멘트 복합재료의 미세구조를 주사전자현미경과 Energy dispersive spectroscopy(EDS)로 나타낸 것이다. (1)은 시멘트겔 지지상을 EDS 분석한 것이다. (2)와 (3)은 미수화의 시멘트입자들로 10 μm 이상의 크기를 가진 (2)의 입자는 $CaO \cdot Al_2O_3$, (3)의 작은 입자는 $\alpha-Al_2O_3$ 이다. HAC-PVA계 MDF 시멘트 복합재료의 미세구조를 보통의 시멘트 경화체와 비교하면 기공률이 현저하게 감소되었을 뿐만 아니라 100 μm 이상의 거대 공극도 거의 볼 수 없다¹⁰⁾.

휨강도가 160 MPa를 나타낸 PVA 10 wt%를 첨가하여 제조한 시편의 표면 및 꼭단면의 주사전자현미경 사진을 보면(Fig. 5) (a)에서 시멘트 입자간 비정질 영역이 보

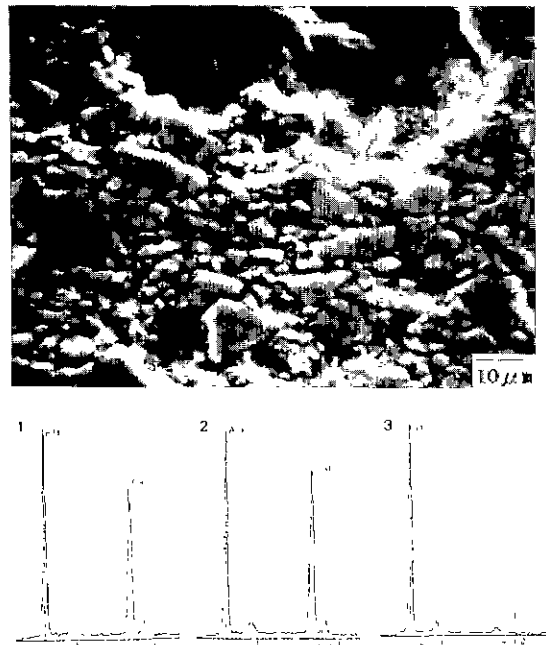


Fig. 4. SEM micrographs of PVA (6 wt%) modified high alumina cement.



Fig. 5. SEM micrographs of PVA(10 wt%) modified MDF cement composites. (a): surface region, (b), (c): fracture surface region.

이는데, 이것은 폴리머가 입자들을 가교시키는 것으로 여겨진다. (b)에서는 중앙에 위치한 미수화 시멘트 입자 둘레를 폴리머가 덮고 있고 특히 우측 상단에는 비교적 큰 공극과 crack이 연결되어 있음을 알 수 있다. (c)에서는 폴리머의 입자 가교현상이 상세히 나타나 있는데 약 10~20 μm 크기의 공극과 또한 폴리머 가교 사이에서도 약 0.1 μm 크기의 미세공극이 보인다. 따라서 Fig. 2,

Fig. 4, Fig. 5를 종합해 볼 때 MDF 시멘트 복합재료의 고 강도특성을 크게 (1) 거대공극의 제거, (2) 폴리머의 입자가교, (3) 미수화시멘트 입자의 골재작용의 세 가지로 요약될 수 있다¹⁵⁾. 특히 (1)항과 (2)항은 수용성 폴리머의 첨가에 의한 영향을 나타낸 것이고, (3)항의 경우는 낮은 혼합수량에 의한 칼슘 알루미늄 시멘트의 수화특성에 기인하는 것으로 여겨진다. 앞서 언급한 바와 같이 two roll mill로 강한 전단력을 가하여 혼합하면 낮은 혼합수량과 수용성 폴리머의 작용으로 거대 공극이 제거된다. 그러나 혼합과정의 불균일성, 예를 들어 수분이 시편 내부에 균일하게 분포되지 않거나 시멘트 입자와 폴리머와의 불균일한 분포가 생기게 되면 제조 후 미수화입자의 경계면을 따라서 국부적인 크랙형 공극 (crack-like pore)이 형성될 수 있으므로 미세구조의 조절은 고강도 특성에 있어서 대단히 중요한 인자라 할 수가 있다.

3.3. 수분민감성

PVA의 첨가량 변화에 따른 MDF 시멘트 복합재료의 젖은 상태에서의 휨강도와 일부 시편을 1일간 재건조했을 때의 휨강도 변화를 Fig. 6에 나타냈다. 80°C의 물에 침적한 시편에서는 폴리머 량에 관계없이 휨강도가 현저하게 감소하여 특히 PVA를 10 wt% 첨가한 시편에서는 심한 연화현상을 보여(Fig. 7) 강도측정이 불가능하였다. 이러한 현상은 PVA가 본래 친수성의 폴리머이므로 수분이 침입하면 MDF 시멘트 복합재료를 팽창¹⁶⁾시키기 때문이라고 여겨지며 이들 시편을 재건조하더라도 원래 강도로의 회복은 되지 않았다.

Fig. 7은 침지체 시편의 사진관찰로 PVA 함량이 8 wt% 이상에서 연화현상이 뚜렷해졌음을 볼 수 있다. Fig. 8은 가장 연화가 심했던 PVA를 10% 첨가한 시편의 X선 회절도로서 수화 1일이 지나도 $CAH_{10}(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O)$ 과 $C_2AH_3(2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O)$ 등의 준안정상 수화물 결정은 확인되지 않았으나, 수화 3일이 지나면서 Gibbsite($\gamma Al(OH)_3$)와 $C_3AH_6(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O)$ 가 나타났고 수화시간이 길어질수록 이들 생성물은 더욱 안정화했다. Daimon 등¹⁷⁾은 칼슘 알루미늄 시멘트 경화체가 C_3AH_6 와 AH_3 로 전이될 때 강도가 최저로 감소한다고 하였다.

MDF 시멘트 복합재료는 수분이 침입하면 강도가 감소하는데 이는 앞서 언급한 폴리머에 의한 팽창작용 외에도 cubic상의 C_3AH_6 수화물이 표면에 생성되어 표면을 다공화시키는 요인도 있다¹⁷⁾. 그러나 본 실험에서는 C_3AH_6 와 AH_3 의 생성이 CAH_{10} 과 C_2AH_3 에서 생성된 것

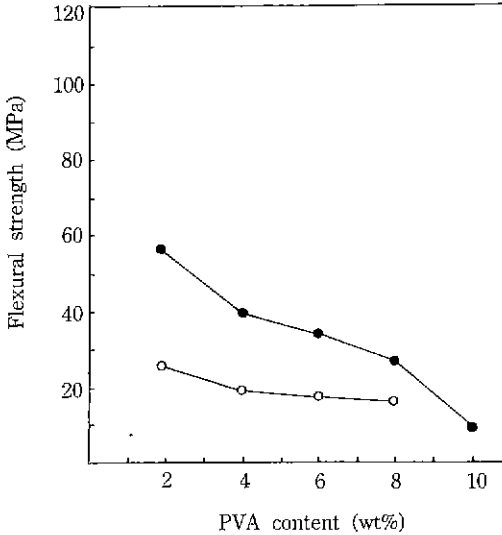


Fig. 6. Flexural strength of MDF cement composites
○: after immersion in water at 80°C for 3 days,
●: after redrying immersed specimens in oven at 80°C for 1 day.

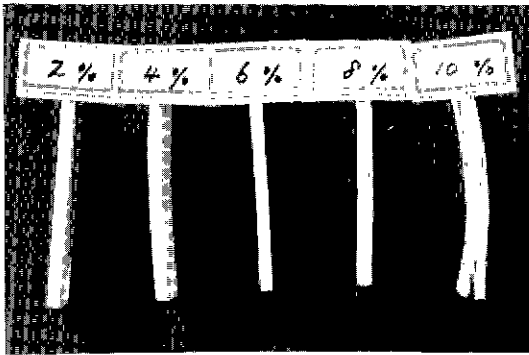


Fig. 7. Photographs of specimens immersed in water at 80°C for 3 days.

인지 아니면 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 시멘트 화합물에서 직접 생성된 것인지는 명확하게 확인할 수 없었다.

수분에 대한 저항성을 향상시키려는 연구가 진행되면서 MDF 시멘트 복합재료에 에폭시 기능을 갖는 silane coupling agent를 첨가하면 구조내부로의 상호확산이 일어나 중합체를 형성하고 가교하여, 소수성의 폴리머 네트워크를 형성하여 MDF 시멘트 복합체의 젖음 강도에 특별한 효과가 있다¹⁾. 그 밖에도 폴리머의 분해온도 이상으로 열처리를 하여 폴리머를 휘발, 제거시키는 방법과 MDF 시멘트 복합재료의 시편을 건조양생을 하고나서

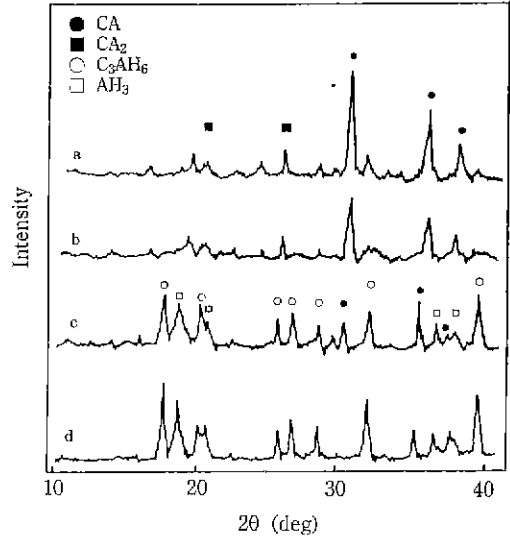


Fig. 8. XRD patterns of PVA(10 wt%) modified MDF cement composites immersed in water at 80°C (a: 30 min, b: 40 hours, C: 3 days, d: 14 days).

HDI(hexamethylene di-isocyanate) 용액에 침적하여 urethane 결합을 형성하게 하여 폴리머를 불용화시키는 방법¹⁶⁾ 등 여러가지 방법이 있다.

4. 결 론

High alumina cement와 수용성 폴리머로서 HPMC 및 PVA를 첨가하여 제조한 MDF시멘트 복합재료에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PVA계가 HPMC계 보다 전반적으로 휨강도특성이 우수했으며 두 가지 폴리머 모두 첨가량이 많을수록 휨강도가 향상되었고, PVA를 10 wt% 첨가하였을 때의 휨강도는 160 MPa로 가장 크게 나타났다.

2) X선 회절분석 결과로부터 칼슘 알루미늄에이트 시멘트의 초기 수화물결정인 CAH_{10} 과 C_2AH_8 는 확인되지 않았다.

3) 미세구조를 보면 100 μm 이상의 크기를 갖는 거대공극은 관찰되지 않았고, 폴리머에 의한 시멘트 입자들의 가교현상이 관찰되었다.

4) 80°C water bath에 MDF 시멘트 복합재료 시편을 침적시켰을 때 젖은 상태에서 휨강도는 감소하였고 시편을 재 건조하면 휨강도는 약간 향상되었다. 또 PVA의 첨가량이 8 wt% 이상에서 시편의 연화현상은 현저하게 나타났다.

REFERENCES

1. J.D. Birchall, A.J. Howard and K. Kendall, "Flexural Strength and Porosity of Cement," *Nature*, **289**, 388 (1981).
2. J.D. Birchall, A.J. Howard and K. Kendall, European Patent No. 0021682 (1981).
3. K. Kendall, A.J. Howard and J.D. Birchall, "The Relation between Porosity, Microstructure and Strength, and the Approach to Advanced Cement-Based Materials," *Phil. Trans. R. Soc. London*, **A310**, 139-153 (1983).
4. N.M. Alford and J.D. Birchall, "The Properties and Potential Applications of Macro-Defect-Free Cement," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **42**, 266-276 (1985).
5. D.F. Williams and A. Mcnamara, "The Interaction between MDF Cements and Tissues," *J. Mater. Sci.*, **19**, 637-644 (1984).
6. G.V. Chandrashekhara, E.I. Cooper and M.W. Shafer, "Dielectric Properties of Macro-Defect Free Cements," *J. Mater. Sci.*, **24**, 3356-60 (1989).
7. J.D. Birchall, "Cement in the Context of New Materials for an Energy-Expensive Future," *Phil. Trans. R. Soc. London*, **A310**, 31-42 (1983).
8. S.P. Shar and J.F. Young, "Current Research at the NSF Science and Technology Center for Advanced Cement-Based Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69** [8], 1319-31 (1990).
9. W. Sinclair and G.W. Groves, "High Strength Cement Pastes: Part 1 Micro Structures," *J. Mater. Sci.*, **20**, 2846-52 (1985).
10. 김정환, 최상훈, 한기성, "고강도 시멘트 경화체의 특성에 미치는 미세구조의 영향(II)," *요업학회지*, **27**, 10 34-42 (1990).
11. 波木 守, 大浜嘉彦, "プラスチックス コンクリート," *高分子刊行會*, p.173 (1965).
12. S.A. Rodger, S.A. Brooks, W. Sinclair, G.W. Groves and D.D. Double, "High Strength Cement Pastes: Part 2 Reactions During Setting," *J. Mater. Sci.*, **20**, 2853-60 (1985).
13. O.O. Popoola, W.M. Kriven and J.F. Young, "Microstructural and Microchemical Characterization of a Calcium Aluminate-Polymer Composite(MDF Cement)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1928-33 (1991).
14. N.M. Alford, "A Theoretical Argument for the Existence of High Strength Pastes," *Cem. Conc. Res.*, **11**, 605-610 (1982).
15. Y.W. Mai, B. Baraket, B. Cotterell and M. Swain, "Mechanisms of Crack Growth Resistance in Macro-Defect-Free Cement Paste," *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*, Part III, R (1988).
16. N. Kataoka and H. Igarashi, "Expansion Property of Macrodefect-Free Cement in Water," *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*, Part III, T (1988).
17. M. Daimon and K. Asaga, "Hydration of Cement-Portland Cement and Alumina Cement," *耐火物*, **34**(11), 18-24 (1982).