

수중에서 시멘트 모르타르의 재료분리저항성에 관한 연구

정민철* · 남기웅 · 정윤중

명지대학교 공과대학 무기재료공학과
(1994년 3월 5일 접수)

A Study on the Material Resistance Against Segregation of Cement Mortar in Water

M. C. Chung*, K. U. Nam and Y. J. Chung

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Myung-Ji Univ.
(Received March 5, 1994)

요 약

수용성 고분자 물질인 methyl cellulose(MC)와 acrylic acid ester and styrene(AAES)을 사용하여 수중에서의 재료 불분리성 혼화제에 대한 특성을 연구하였고, 이 혼화제가 첨가된 시멘트 모르타르 그라우트제에 대한 물리적 특성과 파괴거동을 연구하였다. 이 수용성 고분자물질인 MC와 AAES 복합을 0.6 wt% 첨가시 압축강도가 58 MPa, 꺾임강도가 10 MPa, Young's modulus는 3.2 GPa 그리고 파괴인성치는 $0.8 \text{ MNm}^{-1/2}$ 로 가장 우수하였다. 수중 그라우트제의 강도 및 파괴인성 향상은 수중에서의 재료분리저항성 향상에 기인된 기공의 감소 및 재료 불분리성 혼화제와 시멘트입자와의 결합력 때문인 것으로 생각된다.

ABSTRACT

An underwater grout on material resistance against segregation in water were studied by water soluble polymer (methyl cellulose and acrylic acid ester and styrene). The mechanical properties of the grout agents were investigated through the observation of the microstructure and application of fracture mechanics. When the soluble polymer MC+AAES added with 0.6 wt% to the underwater grout agents the compressive strength, flexural strength and Young's modulus were about 58 MPa, 10 MPa and 3.2 GPa respectively, and critical stress intensity was about $0.8 \text{ MNm}^{-1/2}$. It can be considered that the strength improvement and fracture toughness increase may be due to the pore decrease and bonding force by material resistance against segregation in water.

1. 서 론

보통시멘트 모르타르에 유동화제 및 수중불분리성 혼화제(antiwashout admixture : AWA)로 수용성 고분자 물질인 methyl cellulose(MC)^{2,3)}와 acrylic acid ester and styrene(AAES)^{1,2)}를 첨가한 수중 그라우트제(underwater grouts : UWG)는 보통시멘트 모르타르와 비교하여 볼 때 수중에서 재료분리가 일어나지 않기 때문에 품질면에서의 신뢰도를 향상시킬 수 있다.

보통시멘트 모르타르에 유동화제만 첨가하여 제조된 plain 시멘트 모르타르(plain시편)를 수중에서 제작했을 때 시편의 압축강도와 꺾임강도는 각각 30 MPa와 7.4

MPa로 수중불분리성 혼화제가 첨가된 UWG의 특성보다 낮다. 따라서 강도향상을 위해서는 재료분리에 대한 저항성 및 자체 충전성을 향상시켜야 한다. UWG의 압축 강도 및 꺾임강도를 보다 향상시키기 위한 노력으로 현재 여러가지 AWA를 첨가한 연구가 진행되고 있다. 연구자에 따라서는 수중 그라우트제의 강도증진 mechanism을 규명하기 위해 파괴역학적 개념을 도입하고 있으나 AWA 개발의 어려움으로 아직 미흡한 실정이다.

지금까지 알려진 AWA인 methyl cellulose(MC)는 물과 반응하면 일단 점성이 있는 수용액이 되어 시멘트 입자를 강하게 부착시키는 점착성으로 인하여 수중에서 우수한 재료분리 저항성을 나타내고 있다고 보고되어

있다¹⁻⁶⁾. 또한 acrylic acid ester and styrene(AAES)은 수용액상태에서 시멘트입자와 전기적으로 반발되면서 고분자화하기 때문에 유동성 및 점성발현에 기여할 수 있다고 보고되어 있다¹⁾.

본 연구에서는 MC의 점착성과 점소성, AAES의 유동성 및 충전성 등 각각의 특성을 고려하여 MC와 AAES의 복합적 사용에 대한 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

출발원료로는 시중에서 판매되는 I종 보통포틀랜드 시멘트와 인조규사를 사용하였으며, 수중에서 재료분리를 방지하기위한 AWA로 methyl cellulose(MC)와 acrylic acid ester and styrene(AAES)를 사용하였다. 이외에 유동화제로 naphthalene formaldehyde condensate(상품명: Suparex M)¹⁵⁾, 응결촉진제로 sodium aluminate 및 silicone계를 소포제로 사용하였다. 이들 원료에 대한 화학조성과 물성은 Table 1과 같다.

2.2. 시편 제조

Table 1. Chemical Composition and Physical Properties of Starting Materials

(a) Portland cement (type I)

(wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Free CaO	Ig. loss
22.2	5.1	3.2	65.1	1.4	1.6	0.7	0.6

Fineness				
Blaine (cm ² /g)	+50 μm (%)	+20 μm (%)	+10 μm (%)	+5 μm (%)
3,400	0.3	2.2	1.8	0.5

(b) Sand

(wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
99.0	0.48	0.22	0.02	0.15	0.04	0.06

Grain size					
+4.75 mm	+2.36 mm	+1.18 mm	+600 μm	+300 μm	+150 μm
0.00	5.62	15.67	22.24	28.49	7.35

(c) Methyl cellulose

Item	Specification
Grade name	Tylose FL 15001
Chemical constitution	Methyl hydroxyethyl cellulose
Moisture content	approx. 5%
Degree of purity	at least 98.5%
Form in which supplied	surperfine powders

(d) Acrylic acid ester and styrene

Item	Specification
Grade name	Acronal DS 6031
Solid content	98 (-1)%
Ash (700°C)	3 (-1)%
Appearance	Yellowish to brownish powder
Bulk density	0.65(-0.1) kg/l

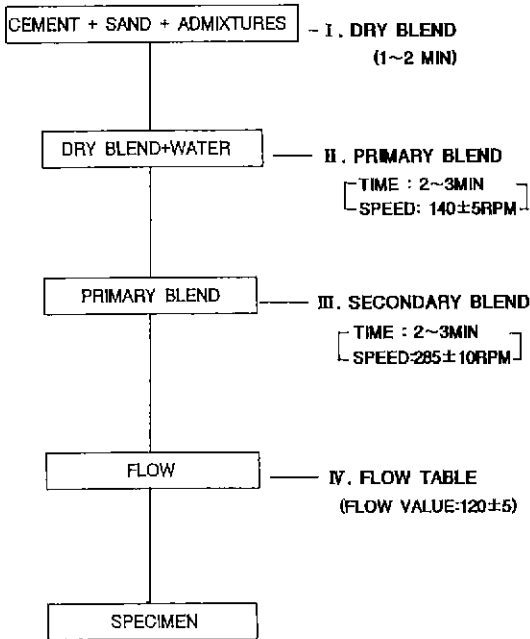
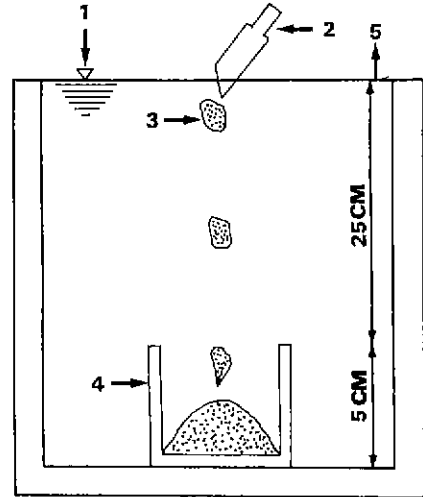


Fig. 1. The process for the specimen making.

W/C=0.35인 plain 시멘트 모르타르(plain시편)는 시멘트 모르타르에 유동화제를 모르타르에 대해 2 wt%로 하여 제조하였고, 시멘트와 모래의 사용비율은 2 : 1로 하여 시험하였다. W/C=0.45인 UWG시편은 plain시편에 MC 및 AAES단미와 MC와 AAES 복합 3가지로 하였다. 각각의 첨가량은 모르타르에 대해 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0 wt%로 하였고, 경화제 및 소포제의 첨가량 또한 각각 0.5 wt%로 하였다. 시편제조 공정도는 Fig. 1과 같다. 공정도에 나타난 바와같이 이들 원료의 배합은 4단계로 나누었다. 즉, 제 1단계는 dry blend로서 시멘트, 모래, 유동화제 및 AWA를 건조상태에서 평균 1~2분간 혼합하였고, 제 2단계에서는 제 1단계의 dry blend에 물을 첨가하여 140±5 rpm(제 1속)의 혼합속도로 2~3분간 혼합하였고 제 3단계는 제 2단계의 혼합물을 285±10 rpm(제 2속)의 혼합속도로 2~3분간 혼합하였다. 제 4단계는 이렇게 혼합된 혼합물에 대한 flow value를 측정된 후 시험체로 하였다. 이때 사용한 W/C(물/시멘트)는 ASTM-C109("Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars") 및 CRD-C-621("Corps of Engineers Specification for Nonshrink Grout")에서 제시한 Flow table(5 drops)으로 120±5 Flow value를 기준으로 하였다.

이와 같이 제조된 시편에 대한 압축강도시험은 KSL



- 1. Water level
- 2. Hand scoop
- 3. Mortar
- 4. Mold
- 5. Over flow

Fig. 2. Schematic illustration of UWG specimen.

5105에 준하여 5.08×5.08×5.08 cm의 입방공시체로 각각의 양생기간별로 3개씩 제작하였고, 쪼임강도시험은 JIS R 5201에 준하여 4×4×16 cm의 공시체로 제작하였으며, 수중에서의 시편은 Fig. 2와 같이 수심 30 cm의 곳에 모르타르를 자체하중에 의해 자연낙하시키는 방법으로 제작하였다.

이들 시편은 공히 항온조(23°C ± 2)속에서 7, 14 및 28 일간 각각 양생하여 시험에 임하였다.

2.3. 측정 및 관찰

보통시멘트 모르타르 시편, plain시편 및 UWG시편의 특성을 알아보기 위하여 탁도(濁度), pH, 강도 및 파괴인성을 측정하였으며 기공률 및 미세구조를 관찰하였다.

압축강도는 SHIMADZU UH-100A 기기, 쪼임강도는 cross head speed 0.5mm/min의 조건으로 INSTRON040/H2588 기기 및 3 point bending method을 사용하였으며 다음식들에 의해 쪼임강도(flexural strength : σ_f) 및 Young's modulus(E_b)를 측정하였다.

$$\sigma_f = \frac{1.5PL}{d^3W}$$

$$E_b = \frac{PL^3}{4W^3dy}$$

여기서, σ_f : flexural strength

- E_b : Young's modulus
- P : load, d : depth
- W : width, L : span
- y : maximum deflection

또한 파괴인성(K_{IC})은 SENB(single edge notched beam)법¹⁰⁾으로 다음식에 따라 측정하였다.

$$K_{IC} = Y\sigma_a^{1/2}$$

$$Y = 1.93 - 3.07(a/w) + 14.53(a/w)^2 - 25.11(a/w)^3 + 25.80(a/w)^4$$

- 여기서, a : notch length
- w : width
- Y : a/w 및 하중방식에 의존하는 상수

탁도는 WA-PT-2를 이용하여 시험하였고, 수은압입법으로 기공률을 측정하였으며 SEM으로 조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구성성분의 재료분리 저항성

Fig. 3은 탁도시험 결과이다. 그림에서 보는 바와같이 MC와 AAES를 복합첨가하였을 때 첨가량 0.6 wt%에서 가장 낮은 탁도값을 나타내었다. 이는 MC 및 AAES가 시멘트입자와의 강한 점착성 및 유동성을 동시에 발휘함으로써 MC 및 AAES단미 첨가시에 비하여 수중에서의 재료분리 저항성이 우수하게 나타나는 것으로 판단된다. 이와같은 특성의 확인을 위해 첨가량변화에 따라 특성변화가 비교적 뚜렷한 0.2, 0.6 및 1.0 wt%에 대하여 Fig.

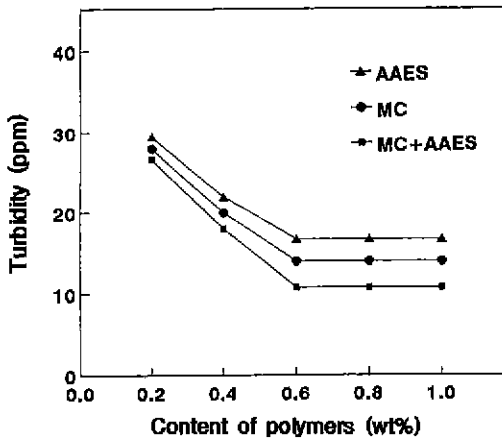


Fig. 3. Turbidity of UWG cement mortars vs. content of polymers.

4에 pH시험결과를 나타내었다. 그림에서 알수있는 바와 같이 MC, AAES단미 및 MC와 AAES 복합을 0.6 wt% 첨가시켰을 때는 plain시편과 비교하여 비교적 우수한 pH값인 8.2~7.5를 나타냄을 알 수 있었다. 이는 앞서 시험한 탁도시험결과와 잘 일치하고 있으며, 중성(pH 7) 쪽으로 갈수록 탁도값 또한 낮아짐을 알 수 있다.

이와같은 결과로 미루어 볼 때 MC와 AAES의 복합 조성을 0.6 wt% 첨가할 때 재료분리 저항성이 우수하여 UWG의 물성에 좋은 영향을 미칠 것으로 추측되어진다.

3.2. 압축강도, 꺾임강도 및 Young's modulus 측정

Fig. 5은 양생기간별로 $W/C=0.35$ 인 plain시편 및 AWA 첨가량을 변화시킨 $W/C=0.45$ 인 UWG시편에 대해 압축강도를 측정된 결과이다. 그림에서 보는 바와같이 AWA의 첨가량이 증가할수록 압축강도가 증가하여 28일간 양생한 plain시편은 30 MPa인데 비하여 0.6 wt% 첨가시 MC단미는 40 MPa, AAES단미는 38 MPa로 향상되었고 특히 MC와 AAES를 복합첨가한 경우는 58 MPa로 93%의 강도향상을 기할 수 있었다. 이는 앞서 언급한 MC 및 AAES 각각의 특성으로 인하여 수용성 고분자인 이들 분자의 일부가 시멘트입자에 흡착하여 입자간에 가교구조를 형성하여 강한 결합력으로 수중에서의 입자의 유출을 방지하여 강도가 증가되는 것으로 추측된다^{8,9)}. 또한 이들 수용성 고분자물질들의 첨가로 수용액의 운환작용으로 인해 시멘트입자와 모래입자간의 마찰이 감소하게 되어 자체 self leveling성이 확보되고 충전성이 상승되어 강도가 증가된다고 사료된다^{10,11)}. 한편 0.8 및 1.0 wt% 첨가하여도 강도값은 더 이상 증가하지 않고 약간 하락하는데 이는 응결지연에 따른 강도저하로 수용성 고분자물질인 분말상 MC 및 AAES가

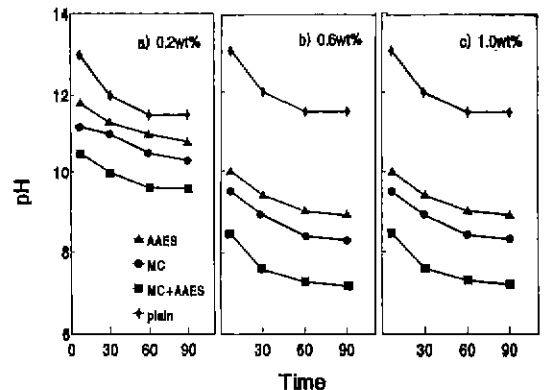


Fig. 4. pH of UWG cement mortars vs. the time with content of polymers.

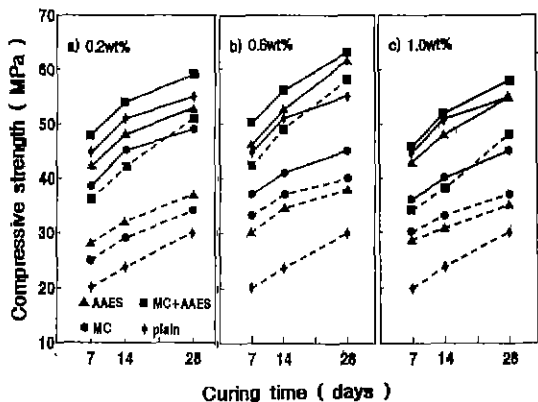


Fig. 5. Compressive strength of UWG cement mortars vs. curing time with content of polymers.
*underwater preparation: ---, atmosphere preparation: —

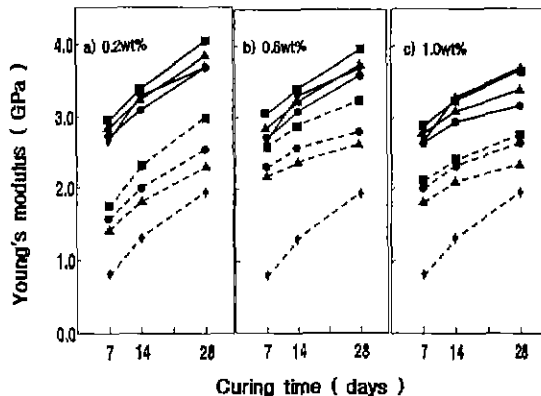


Fig. 7. Young's modulus of UWG cement mortars vs. curing time with content of polymers.
*underwater preparation: ---, atmosphere preparation: —

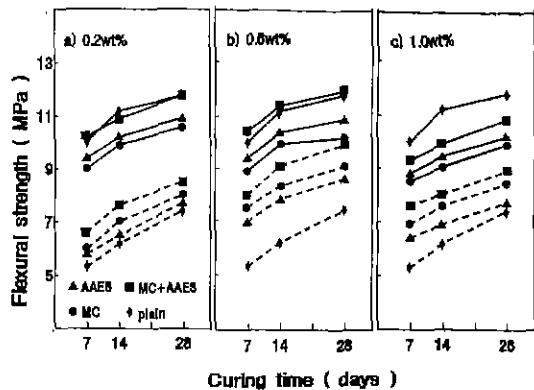


Fig. 6. Flexural strength of UWG cement mortars vs. curing time with content of polymers.
*underwater preparation: ---, atmosphere preparation: —

첨가됨으로써 시멘트의 수화작용을 위하여 첨가된 물을 MC 및 AAES가 먼저 흡수하여 초기 수화반응을 지연시키기 때문이라고 추측된다.

Fig. 6은 양생기간별로 W/C=0.35인 plain시편 및 AWA 첨가량을 변화시킨 W/C=0.45인 UWG시편에 대해 꺾임강도를 측정된 결과이다. 그림에서 보는 바와같이 AWA의 첨가량이 증가할수록 강도가 증가하여 28일간 양생한 plain시편은 7.4 MPa인데 비하여 AWA를 0.6 wt% 첨가하였을 때 MC단미는 9.1 MPa, AAES단미는 8.6 MPa, MC와 AAES 복합첨가는 10 MPa로 강도값이 향상되고 있음을 알 수 있다. 그러나 0.6 wt% 이상으로 AWA를 더욱 많이 첨가하여도 강도는 증가하지 않고

다소 떨어진다. 이와같은 결과는 압축강도 결과와 잘 일치하고 있으며, 강도가 증가하는 경향은 AWA의 첨가로 인한 수중에서의 재료분리 저항성의 향상 및 자체 충전성과 적은 기공의 분포로 인한 강도증진효과⁷⁻⁹⁾ 때문이라고 생각되어진다.

Fig. 7은 양생기간별로 W/C=0.35인 plain시편 및 AWA 첨가량을 변화시킨 W/C=0.45인 UWG시편에 대해 Young's modulus를 측정된 결과이다. 그림에서 보는 바와같이 AWA의 첨가량이 증가할수록 Young's modulus는 다소 증가하여 28일간 양생한 plain시편은 1.8 GPa인데 반하여 0.6 wt% 첨가시 MC 단미는 2.6 GPa, AAES단미는 2.8 GPa로 향상된 값을 나타내었고 MC와 AAES 복합은 3.2 GPa로 78%가 향상된 높은 값을 나타내었다. 0.8 및 1.0 wt% 첨가하게 되면 더 이상 강도 증가는 없고 오히려 다소 떨어진다.

본 연구에서 강도가 증가하는 경향은 수중분리성분화제(AWA)의 첨가로 인한 수중에서의 재료분리 저항성의 향상 및 자체 충전성과 적은 기공의 분포¹⁰⁾ 때문으로 생각된다. 또한 MC와 AAES 복합이 MC 및 AAES단미보다 강도가 증가하는 것은 시멘트 paste와 모르타르 내의 골재와의 결합력이 MC 및 AAES의 첨가로 인해 수중에서 강한 작용을 나타내었기 때문으로 생각된다.

3.3. 파괴인성(K_{IC}) 측정

Fig. 8은 28일간 양생한 수중제작시편 및 대기중제작시편에 대해 첨가량변화에 따른 파괴인성(K_{IC}) 측정결과이다. AWA량이 증가함에 따라 파괴인성치가 증가하며 0.6 wt% 첨가시 plain시편은 0.4 MNm^{-1/2}이고, MC 및

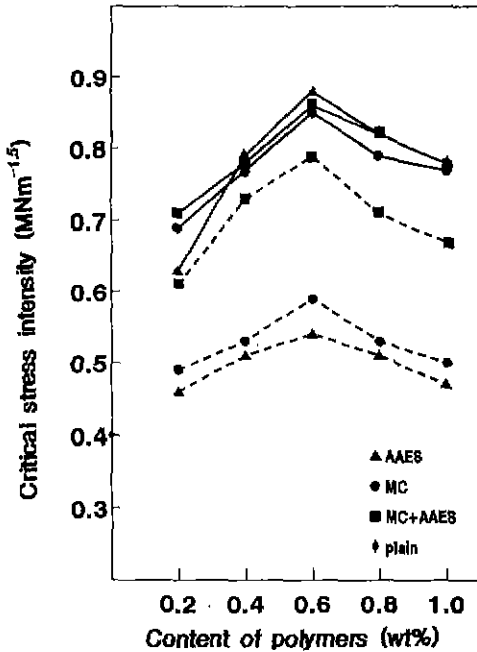


Fig. 8. Critical stress intensity (K_{IC}) of UWG cement mortars vs. content of polymers, cured for 28 days.

*underwater preparation: ---, atmosphere preparation: —

AAES단미의 경우 대기중제작시편의 값은 0.63~0.88 $MNm^{-1.5}$, 수중제작시편은 0.46~0.6 $MNm^{-1.5}$ 을 나타내었다. 또한 MC와 AAES를 복합첨가했을때 대기중제작시편의 값은 MC 및 AAES단미의 값과 유사하였으며, 수중제작시편은 대기중제작시편에 거의 접근한 0.6~0.8 $MNm^{-1.5}$ 이다. 한편 0.8 및 1.0 wt% 첨가에서는 파괴인성값이 감소한다. 결과적으로, MC와 AAES 복합을 0.6 wt% 첨가시에는 0.8 $MNm^{-1.5}$ 로 plain시편과 비교하여 볼 때 2배의 증가를 나타내었다. 일반적으로 K_{IC} 값은 시멘트 모르타르내에 각 물질사이의 결합력에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다. 다시 말하면 AWA가 첨가되지 않은 plain시편의 경우는 재료분리현상으로 인한 각 물질간의 결합력 상실로 파괴인성치가 떨어진 반면에 AWA를 첨가한 경우는 재료의 결속력, 증가 및 재료분리 저항성이 우수하여 파괴인성치가 상승하였으며 또한 MC와 AAES 복합은 더욱 두드러지게 나타났다고 설명할 수 있다. 또한 시멘트입자와 고분자 물질로 사용한 유동화제 및 AWA 사이의 결합력으로 균열이 전파되는 것을 억제¹¹⁾했을 것이라고도 추측되어진다.

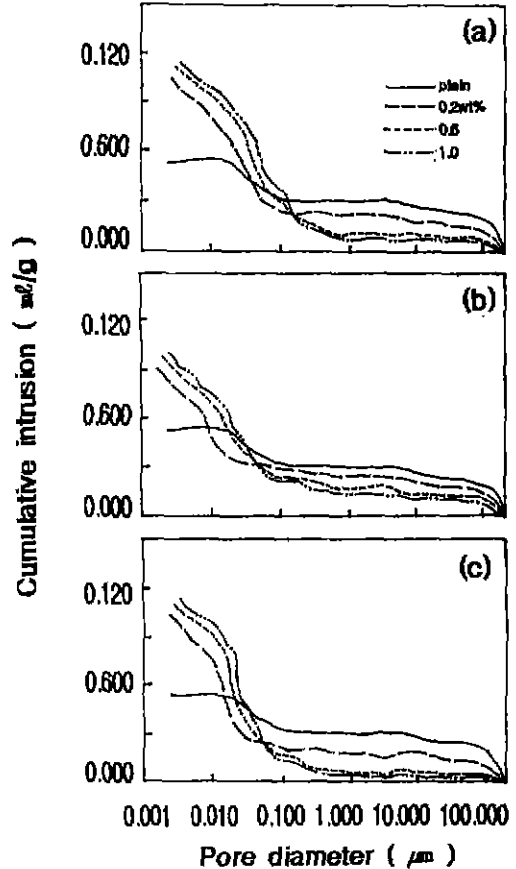


Fig. 9. Pore size distributions of UWG cement mortars with content of (a) MC, (b) AAES and (c) MC+AAES, cured for 28 days.

3.4. 기공률 및 미세구조 관찰

Fig.9은 28일간 양생시킨 W/C=0.35인 plain시편과 W/C=0.45인 UWG시편에 대하여 수은 압입법으로 측정된 기공크기를 누적분포로 나타낸 것이다. 그림 MC 단미 첨가는 AAES단미 첨가에 비하여 기공크기 0.1~10 μm 정도가 다소 적게 나타나고 있으며, MC와 AAES 복합첨가하였을 때는 각각 단미의 경우보다 곡선변화가 작은 기공쪽에 좀더 위치해 있음을 알 수 있다. 또한 MC와 AAES 복합을 0.6 wt% 첨가시에는 좀더 분포가 미세기공쪽에 위치해 있음을 확인할 수 있었다. 이는 앞의 실험에서 나타난 결과와도 잘 일치되고 있다.

Fig.10는 28일간 양생시킨 보통시멘트 모르타르 및 plain시편의 파단면에 대한 SEM 관찰 결과이다. 보통시멘트 모르타르 시편은 기공 및 균열이 크게 발달되어 있는 반면에 plain시편은 기공분포 및 균열현상이 크게

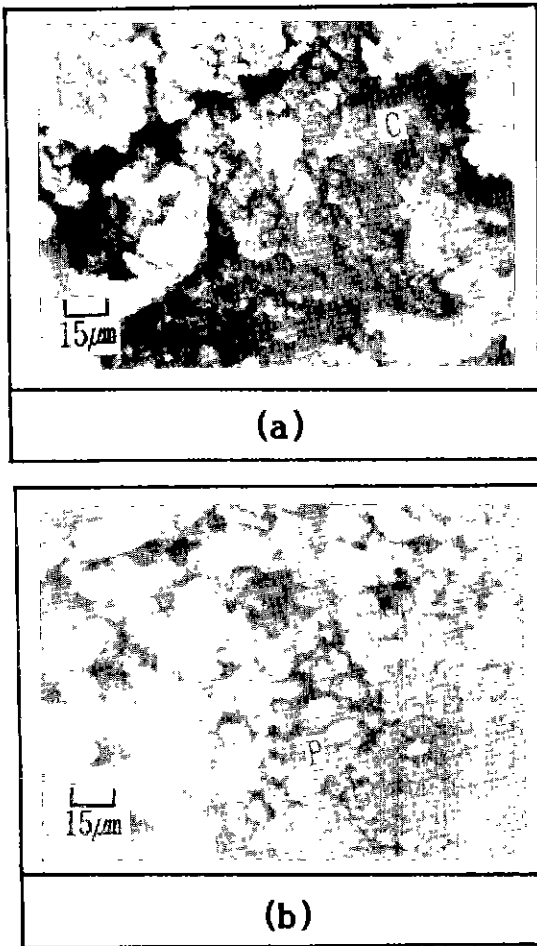


Fig. 10. Scanning electron micrographs of fracture surface of hardened cement mortar, cured for 28 days (*crack: c, pore: p).
 (a) Ordinary cement mortar (W/C=0.4)
 (b) Plain cement mortar (W/C=0.35)

나타나 있지 않다. 그리고 보통시멘트 모르타르 시편에서는 약 15 µm의 큰 기공이, plain시편에서는 약 5~15 µm의 미세기공이 관찰되었고 AWA로 MC단미, AAES 단미 및 MC와 AAES 복합 첨가시 5 µm 이하의 미세기공을 관찰할 수 있었다.

Fig. 11은 AWA를 0.6 wt% 첨가하여 28일간 양생시킨 UWG시편의 파단면에 대한 SEM 관찰 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 복합첨가 (c)는 단미 첨가(a 및 b)에 비해 좀더 치밀한 조직을 나타내고 있어 고분자 물질인 유동화제 및 AWA입자가 시멘트입자사이의 유효작용 및 재료분리 저항성을 향상시켜 조직이 치밀화됨에 따라 기공률이 감소됨을 확인할 수 있었다.

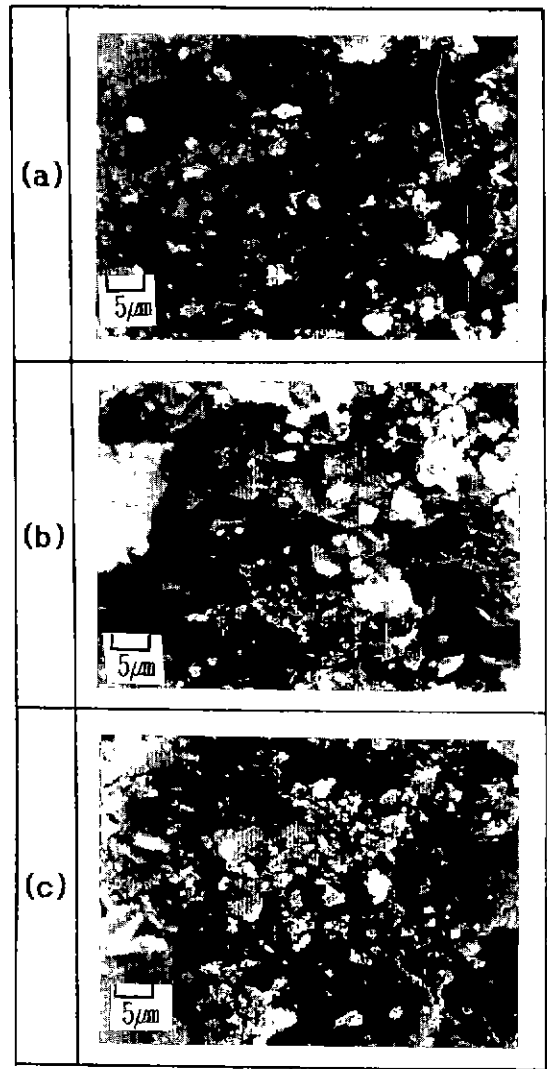


Fig. 11. Scanning electron micrographs of fracture surface of UWG cement mortars added 0.6 wt% of (a) MC, (b) AAES and (c) MC+AAES, cured for 28 days (W/C=0.45).

4. 결 론

수중에서 시멘트 모르타르의 구성성분의 재료분리에 대한 저항성을 향상시키기 위해 보통시멘트 모르타르에 수중불분리성혼화제(AWA)와 유동화제를 첨가하여 제조한 UWG시편에 대해 물성 및 미세구조를 조사한 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. AWA로 methyl cellulose와 acrylic acid ester and styrene 복합첨가하였을 때 첨가량이 0.6 wt%까지는 첨

가량 증가에 따라 각 AWA단미와 비교하여 그 특성이 우수하였다. 그러나 0.8 및 1.0 wt% 첨가에서는 큰 변화는 보이지 않았다.

2. AWA로 MC와 AAES를 각각 단미로 첨가하는 경우에 비하여 두 AWA를 복합첨가하는 경우가 탁도(濁度) 및 pH 시험결과면에서 우수하였다.

3. 압축강도, 휨임강도 및 Young's modulus는 AWA를 첨가하지 않은 plain시편의 경우 각각 30 MPa, 7.4 MPa 및 1.8 GPa이었으나 AWA로 MC와 AAES를 복합첨가한 경우 0.6 wt%에서 각각 58 MPa, 10 MPa 및 3.2 GPa로 우수한 값을 나타내었다.

4. 파괴인성(K_{IC})은 28일간 양생시킨 UWG시편에서 첨가량 0.6 wt%까지는 K_{IC} 값이 증가하는데 특히 MC와 AAES를 복합첨가하였을 경우에 $0.8 \text{ MNm}^{-1/2}$ 로 우수한 값을 나타내었다.

5. 기공률 및 SEM 사진 관찰결과, 고분자 물질로 사용한 유동화제 및 AWA의 영향으로 인해 시멘트입자 사이의 결합력이 증가됨에 따라 균열의 전파를 억제시킴으로서 강도증진에 기여하였다.

REFERENCES

1. M. Sakuta, Y. Yoshida and T. Kaya, "Use of Acryl-Type Polymer as Admixture for Under Water Concrete," SP-89-14, 261-278.
2. 松岡康訓, "特殊水中 콘크리트의 現況と展望," *セメント. 콘크리트*, 1, 6-14 (1989).
3. 墨田武, 伊藤安男, 細田茂雄, "水中콘크리트用 混和濟 「エルコン」," *小野田研究報告*, 38(1), 114, 31-47 (1986).
4. 立細節郎, "特殊水中콘크리트," *Gypsum and Lime*, 213, 43-50 (1988).
5. 友澤史紀, "流動化콘크리트への應用," *セメント. 콘크리트*, 429, 9, 34-40 (1982).
6. H. Osmani, D. Rouby and G. Fantozzi, "Toughness, Microstructure and Interface Characteristics for Ceramic-Ceramic Composites," *Composite Science and Technology*, 37, 191-201 (1990).
7. Makoto Tatada, Kenichi Umezawa, Osamu Nishijo, Hiroshi Nomachi, "On Aklith-12, an Admixture for High Quality Underwater Concrete," *日曹マスタービルダズ 研究新報*, 6, 47-51 (1983).
8. 芳賀孝成, 十河茂幸, 三浦律彦, 玉田信二, "分離低減劑を用い 左水中콘크리트に 關する 研究," *콘크리트 工學年次講演會論文集*(6), 45-48 (1984).
9. 小谷一三, 和泉隆, "新しい水中콘크리트," *セメント 콘크리트*, 418, 12, 41-48 (1981).
10. Torben C. Hansen, "Influence of Aggregate and Voids on Modulus of Elasticity of Concrete, Cement Mortar and Cement Paste," *J. Am. Concr. Inst.*, No.62-11, 193-215 (1965).
11. N. McN. Alford, G.W. Groves and D.D. Couhle, "Physical Properties of High Strength Cement pastes," *Cem. Conc. Res.*, 12, 349-358 (1982).