

MDF 시멘트 복합재료의 강도 특성에 미치는 첨가제의 영향

김태현 · 최상홀

한양대학교 무기재료공학과

(1992년 10월 5일 접수)

Effect of Additives on the Strength Characteristics of MDF Cement Composites

T. H. Kim and S. H. Choi

Dept. of Inorg. Mats. Eng., Hanyang Univ.

(Received October 5, 1992)

요 약

HAC-PVA계 MDF 시멘트에 탄소섬유, 합수규산 및 탄화규소 분말을 첨가하여 복합재료 시편을 제작하였고, 첨가제가 복합재료의 휨강도에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 첨가제는 모두 복합재료 시편의 휨강도를 향상시키는데 효과적이었다. 휨강도가 높은 시편의 평균기공경의 크기는 작았다. 합수규산을 혼합한 MDF 시멘트 복합재료가 입자충진성에 있어서 효과적이었다. 탄소섬유를 복합한 MDF 시멘트 복합재료의 휨강도는 시멘트 매트릭스에서 탄소섬유에 의한 균열편향으로 인해 증진되었다.

ABSTRACT

Composite specimens, which are composed MDF cement of HAC-PVA system were prepared by adding carbon fiber, hydrated silica and SiC powder, and we studied effect of additives on the flexural strength of the composites. All of additives is effective in the improvement of flexural strength of the composite specimens. The size of average pore diameter in the specimens which have high flexural strength property was small. Specimen mixed with hydrated silica was effective in the particle compact property. Flexural strength of carbon fiber reinforced MDF cement composites were improved because of crack deflection of carbon fiber in cementitious matrix.

1. 서 론

시멘트경화체는 20~30%의 높은 기공률을 가진 대표적인 다공성의 취성재료¹⁾로 인장 및 휨응력에는 매우 약하며, 이는 경화체 내부에 입계크기 이상의 결함들이 외부 응력에 의해 응력집중인자로 작용하기 때문이다²⁾. 그러므로 시멘트 경화체의 강도는 기공의 크기와 기공률에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다³⁾.

시멘트구조물의 취약한 인장 및 휨강도를 향상시키기 위해서는 ① 시멘트페이스트에 수용성 폴리머를 강한 전단력으로 혼합하여 경화체 내부의 거대결합들을 제거시키는 방법⁴⁾(MDF 시멘트 복합재료)과 ② 시멘트페이스트에 각종 섬유를 혼합하여 인장-변형 능력을 향상시키는 방법⁵⁾(fiber reinforcement cement concrete) 등이

있다. 최근들어 탄소섬유가 대량생산되어 제조원가가 비교적 안정해지면서 항공 및 우주산업과 스포츠 분야 뿐 아니라 토목건설용의 신소재로서의 활용이 점차로 확대되고 있다⁶⁾.

탄소섬유는 인장강도와 탄성률이 높아서 시멘트·콘크리트의 인장응력, 파괴인성 및 충격저항성 등을 향상시키고, 또 화학적으로도 불활성이므로 기존에 사용되었던 유리섬유의 화학안정성에 대한 문제점을 해결할 수 있는 재료이다⁷⁾.

탄화규소 역시 강도와 탄성률이 우수한 재료로 MDF 시멘트복합재료에 탄화규소를 첨가제로 사용하면 기계적 특성을 향상시킬 것이라고 Birchall⁸⁾이 제안한 바가 있다.

그밖에도 초고강도의 구조재료를 만드는 방법으로는 silica fume, hydrated silica 등과 같은 규산질의 초미

분말과 고성능 감수제를 균일하게 혼합하여 경화체내에 존재하는 내부기공들을 이들 초미분말 입자들로 메꾸어 입자간의 충전율을 높여 만든 DSP 시멘트재료⁹⁾(Densified System containing homogeneously arranged ultra-fine Particles)가 있다.

전보에서는 HAC-PVA계 MDF 시멘트 복합재료를 제조하여 휨강도와 수분민감성에 미치는 수용성 폴리머의 역할¹⁰⁾에 대해 연구하였다. 또 MDF 시멘트에 SiC 위스커를 첨가했을 때 MDF 시멘트 복합재료의 휨강도와 미세구조에 미치는 SiC 위스커의 영향¹¹⁾ 등에 대해서도 보고하였다.

본 연구에서는 칩자의 크기와 형상이 다르고 재료 고유의 기계적 성질이 다른 탄소섬유, 합수규산, 탄화규소의 세가지 재료를 택하여 MDF 시멘트와 혼합하여 복합재료를 제조하고 이들 첨가재의 효과를 강도 특성 면에서 고찰하고, 파괴현상을 균열의 생성과 전파과정으로 해석하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 실험의 출발원료중 high alumina cement(HAC)와 PVA 및 고성능 감수제(sulfonate naphthalene formaldehyde condensate)는 전보¹²⁾와 동일한 것을 사용하였다. 첨가재로서 탄소섬유는 PAN(Polyacrylonitrile)계에서 추출한 것으로 CELION G30-500(BASF 회사, 독일)을, 합

수규산은 국내 H사 제조의 상품명 Zeosil(일명 white carbon)로 평균입경 0.1 μm 이하의 것을, 탄화규소 분말은 평균입경이 1 μm인 α-SiC(昭和電工회사, 일본)를 사용하였다. 출발원료의 화학조성과 물리적 특성은 Table 1에 나타냈다.

2.2. 시편 제조 및 물성측정

출발원료는 Table 2에 따라 조합하였다. PVA, 고성능 감수제, 첨가재에서 합수규산과 탄화규소 분말은 시멘트에 대한 무게비로 변화시켜 첨가하였고, 탄소섬유는 평균길이 3 mm가 되도록 기계적으로 자른 후 시멘트에 대한 부피비로 첨가하여 일정한 방향성이 없는(random orientation) 조합물을 만들었다.

이 조합물을 two roll mill내에 투입하고 10분간 혼합하여 판상(sheet form)이 되도록 균일하게 혼합하였다¹⁰⁾. 시편내부에 유입되어 남아있는 공기들은 80°C, 5 MPa로 2시간 가압(warm pressing)하여 제거하였다. 각 시편은 절단 후 건조기에서 80°C로 2일간 양생을 하고, SiC 연마지로 연마하여 최종 시편의 크기를 3×4×36 (mm³)으로 제작하였다. Instron 기기(모델명 : 4204, Instron 회사, 일본)를 사용하여 3점 지지법으로 복합재료 시편의 휨강도를 측정하였는데, 측정조건으로서 cross head speed는 0.5 mm/min, span간의 거리는 30 mm로 하였고, 5개 시편의 측정값을 평균하여 휨강도값으로 하였다. 또 다이아몬드 페이스트로 시편의 표면을 연마한 후 표면위에 Vickers 압자로 압입하여 균열의 생성과

Table 1. Chemical Composition and Physical Properties of Starting Materials

(a) HAC(high alumina cement) (wt.%)

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Blaine(cm ² /g)	Specific gravity
24.65	71.92	0.56	0.02	0.27	5,410	3.14

(b) Carbon fiber

Grade	Tensile strength(MPa)	Tensile modulus(GPa)	Filament diameter(μm)	Density g/cm ³
CELION G30-500	3,800	234	7.0	1.78

(c) White carbon(hydrated silica) (wt.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Specific gravity
85.6	0.9	0.1	0.7	1.58	0.01	1.95~2.05

(d) PVA(polyvinylalcohol)

Grade	Viscosity(cps.)	Hydrolysis(mol%)
KH-17S	32~38	78.5~81.5

Table 2. Mixing Proportions of Specimens

(parts of weight)

Composition	HAC	PVA	CF	WC	SC	SP	W/S
GP10	100	10	—	—	—	3	0.10
CF 1	100	10	1	—	—	3	0.10
CF 2	100	10	2	—	—	3	0.10
CF 3	100	10	3	—	—	3	0.10
CF 4	100	10	4	—	—	3	0.12
WC 1	100	10	—	1	—	3	0.11
WC 2	100	10	—	2	—	3	0.12
WC 3	100	10	—	3	—	3	0.13
WC 4	100	10	—	4	—	3	0.14
WC 5	100	10	—	5	—	3	0.15
SC 2	100	10	—	—	2	3	0.10
SC 5	100	10	—	—	5	3	0.10
SC 7	100	10	—	—	7	3	0.10
SC10	100	10	—	—	10	3	0.10

HAC: High alumina cement, PVA: Polyvinylalcohol, CF: Carbon fiber(Carbon fiber added volume ratio of HAC), WC: White carbon(hydrated silica), SC: α -SiC powder, SP: Sulfonate naphthalene formaldehyde condensate(Mighty 150), W/S: Water/Solid ratio(Solid=HAC+Admixtures)

성장과정을 주사전자현미경으로 관찰하였는데 압입하중은 30 kg이었으며, 사용기기는 Beuhlen(모델명 1900-2000) Microhardness tester이었다. 각 시편들의 기공경분포의 누적 곡선과 평균기공경은 Mercury porosimeter(모델명: Autopore II 9220, Micromeritics 회사, 미국)로 측정하였다. 평균기공경(Average Pore Diameter)은 다음 식으로 구하였다.

$$D = \frac{4 \times V}{A}$$

D: Average pore diameter

V: Total intrusion volume(ml/g)

A: Total pore area(m²/g)

3. 결과 및 고찰

3.1. 휨강도와 기공

탄소섬유의 크게 나누어 출발원료에 따라 PAN계, Pitch계, 레이온계 등으로 분류되지만 일반적으로 가장 많이 사용되는 것은 PAN계와 Pitch계이다. PAN계는 Pitch계보다 인장강도와 탄성률이 높아서 시멘트 보강용으로 사용할 때는 PAN계의 것이 더 효과적이다. Ohama 등¹²⁾은 높은 탄성률을 가진 PAN계의 탄소섬유와 낮은 탄성률의 Pitch계 탄소섬유를 시멘트에 각각 보강하였을

때 탄소섬유의 사용량과 종류에 따른 CFRC(carbon fiber reinforced cement)의 휨강도 변화를 살펴보았는데 결과적으로 PAN계의 탄소섬유로 보강한 재료가 Pitch계로 보강한 재료보다 휨강도와 파괴인성이 우수했다고 하였다. 본 연구에서도 탄소섬유는 PAN계의 것을 사용하였다.

각 첨가제의 양을 변화시켰을 때 복합재료 시편의 휨강도와 평균 기공경간의 관계를 Fig. 1에 나타냈다. 탄소섬유의 첨가량이 HAC에 대한 부피비로 2일 때(CF 2) 휨강도가 205 MPa으로 크게 증가했으나 첨가량이 많아지면 휨강도가 낮아졌다(Fig. 1a). 그림 (b)와 (c)에서도 같은 양상을 보이는데, 함수규산의 첨가량이 무게 비로 2인 시편(WC 2)에서 휨강도가 197 MPa(Fig. 1b), 탄화규소를 첨가하여 제조한 복합재료 시편에서는 무게 비로 7인 시편(SC 7)에서 192 MPa(Fig. 1c)의 휨강도값을 보이다가 그 이상 첨가량이 많아지면 휨강도가 낮아졌다. 또 평균기공경의 크기는 휨강도값이 큰 시편을 일수록 작았으며, 특히 함수규산과 탄화규소분말들의 입자크기는 시멘트의 입자크기에 비해 상당히 작아 이들 첨가제들이 복합재료내에서 충전성을 향상시켜 평균기공경이 낮아진 것으로 생각된다.

첨가제의 종류와 양에 따른 복합재료 시편들의 기공경 분포를 수는 침투법(mercury porosimeter)로 측정하여 누적곡선을 나타낸 것이 Fig. 2~4이다. 탄소섬유를 첨

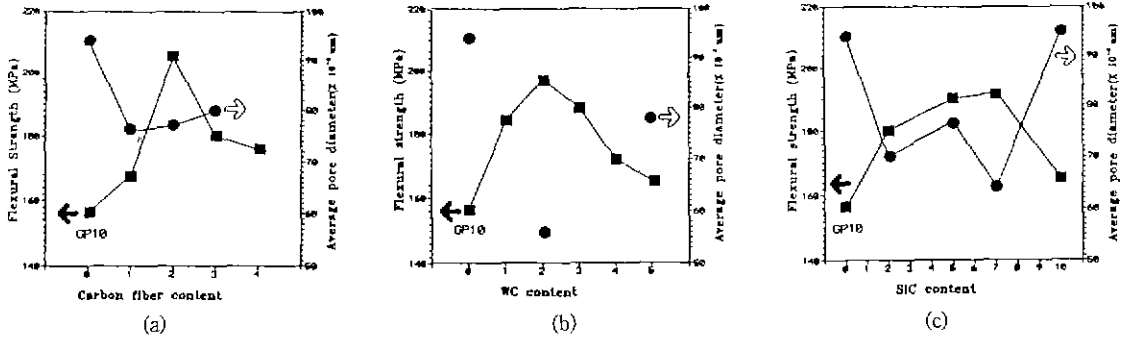


Fig. 1. Flexural strength and average pore diameter of MDF cement composite specimens according to additives contents. (a) carbon fiber, (b) white carbon, (c) SiC powder

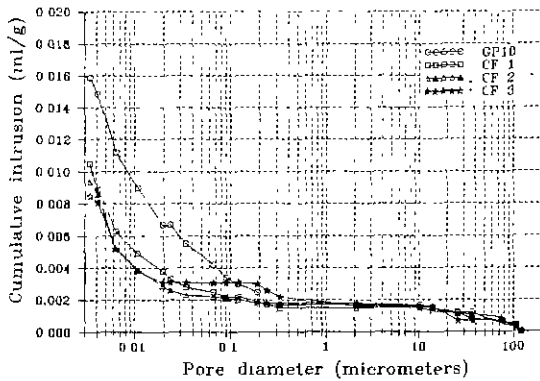


Fig. 2. Pore size distribution of specimens added carbon fiber.

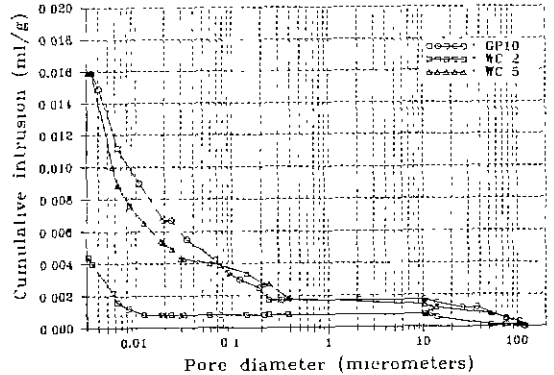


Fig. 3. Pore size distribution of specimens added white carbon.

가한 시편들은 무첨가 시편에 비해 전반적으로 기공률이 낮았다(Fig. 2). 그러나 CF 3 시편의 휨강도는 CF 2 시편보다 낮았는데 이는 CF 2 시편보다 CF 3 시편에서 0.01 μm~1 μm 사이에 존재하는 기공들의 수가 많아졌기 때문인 것으로 생각된다. 함수규산의 경우 휨강도가 높은 WC 2 시편에서 기공률은 현저하게 줄어들었으나 첨가량이 증가하면 미세기공들이 많아져 기공률은 다시 증가하였다(Fig. 3). 이것은 초미분말 첨가로 인한 입자충진 효과가 한계값을 넘으면 다시 둔화되는 사실을 의미한다.

탄화규소 분말을 첨가했을 때는 첨가량에 관계없이 기공률은 낮아 WC 2 시편에서와 같이 기공률의 감소가 현저하게 나타나지는 않았다(Fig. 4). 탄화규소의 입자크기가 함수규산 입자크기보다 크기 때문에 충전성면에서 탄화규소 입자가 함수규산 입자에 비해 다소 떨어진다고 생각된다. 그러나 전보¹¹⁾에서 밝힌 바와 같이 탄화규소 입자는 파괴인성과 탄성률이 높고 복합재료에서는 골재

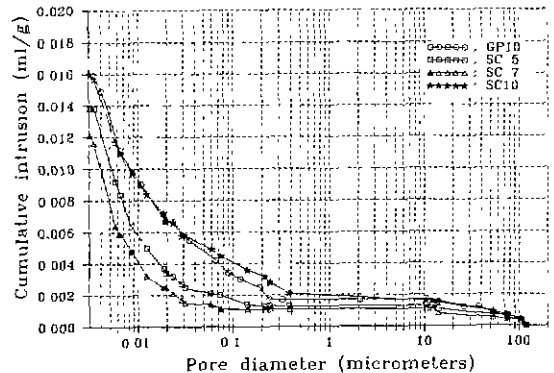


Fig. 4. Pore size distribution of specimens added SiC powder.

의 역할을 하여 균열이 전파될 때 파괴에 필요한 에너지가 탄화규소 입자들에 의해 분산되기 때문에 기계적 특성이 향상된다고 생각된다.

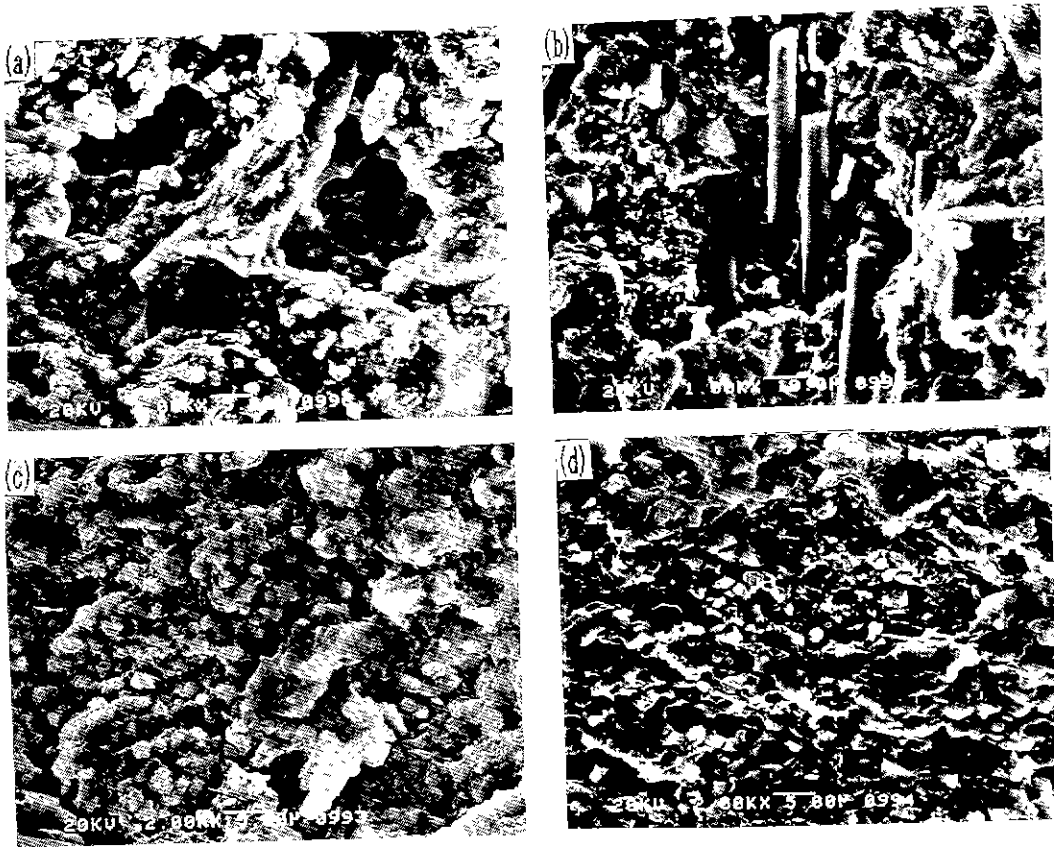


Fig. 5. SEM photographs of fracture surface of specimens (a) GP 10, (b) CF 2, (c) WC 5, (d) SC 10.

이상의 Fig. 1~4를 종합했을 때 기공경의 크기와 기공률은 MDF 시멘트 복합재료 시편의 기계적 특성을 좌우할 수 있는 주요인자라는 점을 확인할 수 있었으며, 특히 함수규산과 같은 초미분말 입자들은 충전효과가 우수한 것을 알았다. 따라서 복합재료의 기계적 특성을 향상시키기 위해서는 첨가제의 양과 입경 그리고 첨가제 자체의 고유성질 및 균일한 분산방법 등이 중요하다.

3.2. 미세구조

HAC-PVA계 MDF 시멘트 복합재료는 PVA가 high alumina cement의 칼슘알루미네이트상에서 용해되어나오는 Ca^{2+} , Al^{3+} 이온들과 반응하여 칼슘아세테이트의 화합물을 만드는데, 이 생성물은 비정질의 시멘트 겔이므로 분말 X-선 회절분석법으로는 수화를 확인이 어렵다. 또 복합재료의 미세구조를 보면 이러한 시멘트겔 외에도 미수화 시멘트 입자와 미세기공들이 불규칙하게 이루어져 있다¹³⁾.

복합재료 시편들의 파단면을 주사전자현미경으로 관

찰한 사진을 보면(Fig. 5), (a)의 평균 휨강도가 156 MPa이었던 무첨가 시편(GP 10)의 미세구조에서 5 μm 이상의 크기를 가진 기공들이 다수 보이고 있다. (b)의 탄소섬유를 첨가한 시편(CF 4)에서는 제조방법이 방향성없이 배향시켰음에도 불구하고 two roll mill에서 조합물이 혼합될 때 단일축방향으로 응력을 받음으로써 비교적 일정한 배향성을 갖는 경향을 나타냈다. Ohama 등은 모르타 믹서로 시멘트 페이스트에서 탄소섬유를 균일하게 분산시키려면 규산질의 초미분말을 분산제로 함께 사용하는 것이 좋은 방법이며, 탄소섬유의 길이가 10 mm일 때보다 3 mm일 때 경화 후 시멘트의 기계적 성질이 더 우수했다고 하였다^{14,15)}. (c)의 함수규산을 첨가한 시편(WC 5)과 (d)의 탄화규소 분말을 첨가한 시편(SC 10)은 모두 (a)에서 볼 수 있었던 5 μm 이상의 기공들이 많이 제거된 것으로 여겨진다. 그러나 각종 첨가제들이 기공들을 채워줌에도 불구하고 첨가량이 일정한 한계를 초과하면 오히려 휨강도가 낮아지는 이유중에는 시멘트경화체 특유의 불균질성을 들 수 있다. 즉, 복합

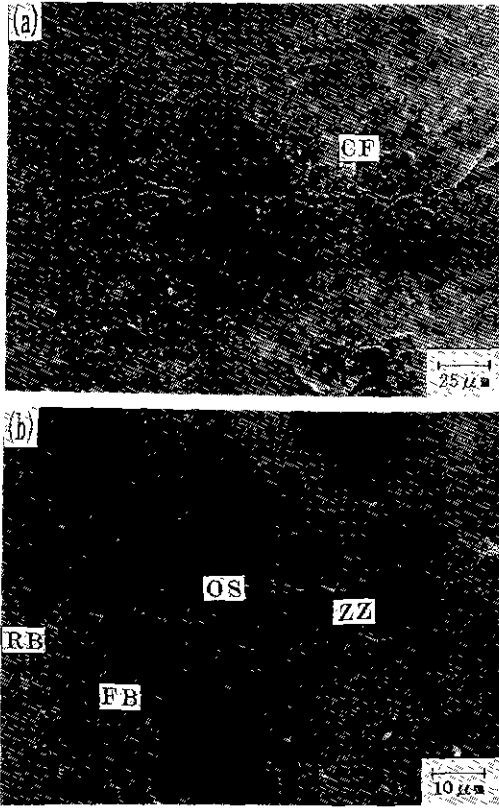


Fig. 6. SEM photographs of indented specimen mixed with carbon fiber (CF 2) showing crack deflection of carbon fiber (Fig. 6a) and crack patterns composed of offset (OS), zig-zag (ZZ), reverse and forward branch (RB, FB) (Fig. 6b).

재료에서 이들 첨가재의 양이 많게 되면 첨가재들의 균일한 분산이 어렵게 되어 내부구조가 불균일해지고 이로 인해 국부적인 균열을 일으키기가 쉬워진다. Alford¹⁶⁾는 시멘트 경화체에서 강도값과 기공률간의 관계는 비선형적으로 나타났고, 휨강도에 영향을 미치는 인자중 기공경의 크기와 기공률 뿐만 아니라 미세구조에서 불연속상들이 어떻게 존재하는가 역시 중요한 역할을 한다고 강조하였다.

3.3. 파괴기구

휨강도가 205 MPa로 가장 높았던 탄소섬유를 첨가한 시편(CF 2)과 평균기공경의 크기가 가장 낮았던 함수규 산을 첨가한 시편(WC 2)의 표면을 연마한 후 Vickers 압자로 압입하여 균열의 생성과 전파과정을 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타냈다. Fig.

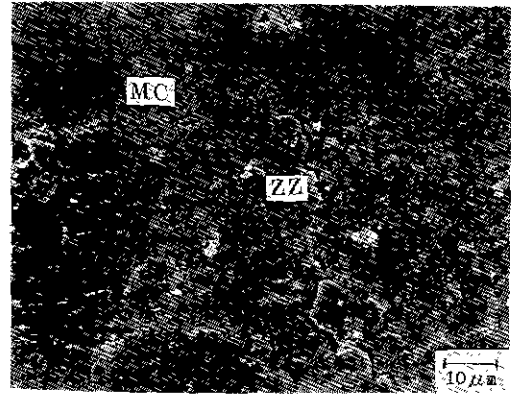


Fig. 7. SEM photographs of indented specimen mixed with whitecarbon (WC 2) showing mainly zig-zag (ZZ) and microcracking (MC) patterns from a Vickers indent (upper side of center).

6에서 CF 2 시편은 균열 전파과정중 탄소섬유를 만나 균열편향(crack deflection)되는 현상을 볼 수 있으며(Fig. 6a), 균열의 형태는 가지치기(branch), 지그재그(zig-zag), 오프셋(offset) 현상들이 동시 다발적으로 나타났다(Fig. 6 b). 균열의 가지치기 현상은 전방 및 후방 양방향 모두에서 진행되며 특정방향에 따라 반드시 일정하지는 않았다. 균열은 중간에 끊어지기도 하는데 이들 미파괴된 부분별로 균열들이 오프셋되는 현상을 볼 수 있다. Fig. 7의 WC 2 시편에서도 microcracking 현상과 균열의 지그재그 현상을 볼 수 있다. Fig. 6과 Fig. 7에서 알 수 있듯이 파괴현상은 대부분이 미수화 시멘트와 첨가제 입자의 돌출을 따라 진행되는 입체형의 파괴형태가 대부분이었다.

균열가교(bridging of crack) 현상은 높은 응력하에서 균열들이 미파괴된 영역들을 연결하며 파괴가 진행되는 현상이다. MDF 시멘트 복합재료의 파괴거동에서 Mai 등은 균열가교 현상들을 주사전자현미경으로 관찰하였는데 그 유형을 ① frictional interlocking, ② evolution of grain bridging, ③ polymer fibril bridging 등의 세 가지로 구분하여 설명하였다¹⁷⁾.

각각의 첨가재가 MDF 시멘트 복합재료의 강도에 미치는 영향들을 살펴볼 때 첫째로 탄소섬유를 첨가하면 PVA와 고성능 감수제가 탄소섬유와 시멘트 페이스트에서의 분산을 도와주고, 탄소섬유의 높은 인장강도와 탄성률로 인하여 파괴시 균열들이 탄소섬유를 만나 편향되어 강도가 향상되는 것으로 생각된다. 또 SiC 위스커를 복합하여 만든 MDF 시멘트 복합재료에서와 마찬가지로 균열의 가지치기 현상과 휘크(fork) 현상 및 오프셋 현

상들을 볼 수 있어 미소균열과 균열들의 가교 역시 기계적 특성을 향상시키는 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있었다. 둘째로 함수규산은 기공들을 메꿔주어 입자간의 충전성이 향상되며 파괴시에는 균열들이 지그재그로 진행되어서 균열경로의 증가로 인한 파괴 표면에너지가 증대시키기 때문에 강도가 증진되는 것으로 여겨진다. 셋째로 탄화규소 분말은 복합재료내에서 골재의 효과로 기계적 특성이 향상된 것으로 판단된다.

4. 결 론

HAC-PVA계 MDF 시멘트에 탄소섬유, 함수규산, 탄화규소 분말을 첨가하여 제작한 복합재료 시편에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 첨가제는 모두 복합재료 시편의 휨강도를 20~30%씩 향상시켰다. 탄소섬유를 첨가한 CF 2 시편에서는 205 MPa, 함수규산을 첨가한 WC 2 시편에서는 197 MPa 그리고 탄화규소를 첨가한 SC 7 시편에서는 192 MPa의 휨강도값을 얻었다.
2. 탄소섬유를 첨가하여 제조한 복합재료 시편에서는 탄소섬유에서 균열이 편향되는 현상이 나타났다.
3. 평균기공경의 크기는 휨강도가 높은 시편에서 작게 나타났다. 특히 함수규산을 첨가한 WC 2 시편의 평균기공경의 크기가 가장 작아 입자충전성에서는 함수규산이 가장 효과적이었다.
4. 탄화규소 분말은 복합재료의 휨강도를 향상시켰는데 그것은 경도와 탄성률이 시멘트 겔상에 비해 높았기 때문인 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. D.M. Roy, "New Strong Cement Materials:Chemically Bonded Ceramics," *Science*, **235**, 651-658 (1987).
2. K. Kendall, A.J. Howard and J.D. Birchall, "The Relation between Porosity Microstructure and Strength, and Approach to Advanced Cement-Based Materials," *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A310**, 139-153 (1983).
3. J.J. beaudoin and R.F. Feldman, "High-Strength Cement Pastes-A Critical Appraisal," *Cem. Conc. Res.*, **15**, 105-116 (1985).
4. J.D. Birchall, A.J. Howard and K. Kendall, European Patent No. 0021682 (1981).
5. 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), 1319-1331 (1990).
6. 角田 郭, "強化纖維-I. 炭素纖維," *日本複合材料學會誌*, **16**, 173-180 (1990).
7. M.A. Aii, A.J. Majumdar and D.L. Rayment, "Carbon Fibre Reinforcement of Cement," *Cem. Conc. Res.*, **2**, 201-212 (1972).
8. J.D. Birchall, "Cement in the Context of New Materials for an Energy Expensive Future," *Phil. Trans R. Soc. London*, **A310**, 31-42 (1983).
9. L. Hjorth, "Development and Application of High-Density Cement Based Materials," *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A310**, 167-173 (1983).
10. 김태현, 최상홍, "MDF 시멘트 복합재료의 휨강도와 수분민감성에 미치는 수용성 폴리머의 영향," *요업학회지*, **29**(4), 298-304 (1992).
11. 김태현, 최상홍, "MDF-SiC 위스커 복합재료의 미세구조적 특성," *요업학회지*, **29**(8), 617-622 (1992).
12. Y. Ohama, Y. Sato, and M. Endo, "Flexural Behavior of Carbon Fiber Reinforced Cement," *The Asia-Pacific Concrete Technology Conference*, 5.1-5.8 (1986).
13. 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**, 2853-2860 (1985).
14. Y. Ohama and M. Amano, "Effects of Silica Fume and Water-Reducing Agent on Properties of Carbon Fiber Reinforced Mortar," *Proceedings, 27th Japan Congress on Material Research*, Kyoto, 187-191 (1984).
15. Y. Ohama and M. Endo, "Properties of Carbon Fiber Reinforced Cement with Silica Fume," *Concrete International*, **7**(3), 58-62 (1985).
16. N.M. Alford, "A Theoretical Argument for the Existence of High Strength Cement Pastes," *Cem. Conc. Res.*, **11**, 605-610 (1982).
17. Y.W. Mai, B. Barakat, B. Cotterell and M. Swain, "Mechanisms of Crack Growth Resistance in Macro-Defect-Free Cement Paste," *Proc of Malt. Res. Soc Symp*, Part III, R (1988).