

## H<sub>2</sub>O 증착법에 의한 알루미나 시멘트 경화체의 기공구조 연구

임용무 · 장복기

전남대학교 무기재료공학과  
(1993년 3월 11일 접수)

### A Study on the Pore Structure of Hardened Alumina Cement Paste by Water Vapor Sorption

Yong-Moo Lim and Pok-Kie Chang

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Chonnam National University  
(Received March 11, 1993)

#### 요 약

H<sub>2</sub>O 증착 등온선을 이용하여 "MP법"(micropore 분석)과 "corrected modelless법"(wide pore 분석)에 따라 시멘트 경화체의 기공구조 분석을 수행하였다. 본 연구는 알루미나 시멘트의 기공구조를 규명하며, 본 시멘트가 포틀랜드 시멘트보다 훨씬 높은 강도를 발현하는 미구조적 근거를 이해하기 위하여 이루어졌다. 알루미나 시멘트는 아주 낮은 microporosity를 나타내며 wide pore 구조에 있어서도 반경이 매우 작은 기공들로 구성되어 있다. 그리고 이같이 치밀한 기공구조의 분석 결과는 알루미나 시멘트의 매우 높은 강도 물성과 부합한다.

#### ABSTRACT

Using water vapor (de)sorption isotherm, pore structure analyses were performed for hardened cement pastes by a combination of the "MP-method" for the micropores and the "corrected modelless method" for the wide pores. This work was carried out to investigate the pore structure and to understand the microstructural basis of alumina cement developing much higher strength than Portland cement. Alumina cement shows extremely low microporosity and its wide pores are also composed mainly of pores with very small radii. And the pore structure analysis results are consistent with the high strength property of alumina cement.

#### 1. 서 론

알루미나 시멘트는 포틀랜드 시멘트보다 훨씬 높은 강도를 나타낸다. 한 예로, 포틀랜드 시멘트가 재령 28일이 지나서도 내지 못하는 강도를 알루미나 시멘트는 불과 24시간 이내에 발현한다<sup>1)</sup>. 또 최근에는 시멘트 신소재인 MDF(macro-defect free) 시멘트의 기지(matrix) 재료로서 포틀랜드 시멘트보다 더 우수함이 인정되어 MDF 시멘트 재료로서 선호되고 있다<sup>2-5)</sup>.

포틀랜드 시멘트의 기공구조에 대한 연구는 잘 수행되어 있는 반면에, 이러한 알루미나 시멘트의 경우에 대해서는 관련 보문이 거의 전문한 상태이다. 따라서 본 연구에서는, 알루미나 시멘트의 고강도 물성을 이해하

려는 목적을 겸하여, 포틀랜드 시멘트와 비교하여 본 알루미나 시멘트의 기공구조를 분석하였다.

기공구조분석의 결과는 분석방법(수은 압입법, 증착법, X-ray법 등), sorbate의 종류(N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등), 흡착/탈착 등온선의 사용 등 여러 요인에 따라 큰 차이를 낼 수 있다. 본 연구에서는 시멘트 경화체의 물성(강도, 용적 변화 등)이 분위기의 습도에 따라 변하는 사실을 고려하여, 수증기의 탈착 등온선을 써서 "MP"법과 "corrected modelless"법을 사용하여 분석하였다. 같은 증착법이라 하더라도 BJH법(N<sub>2</sub> 가스 기공분석 장치 등에서 현재 널리 사용되고 있다), "modelless"법(S. Brunauer *et al.*) 또는 "thermische Naherung"법(M.J. Setzer)<sup>6)</sup> 등에 따라 결과가 달리 나타난다.

**Table 1.** Chemical Composition (wt%) and Characteristics of Alumina Cement

Chemical Composition:	
CaO	39.17
SiO <sub>2</sub>	5.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.20
Ig.-loss	1.25
<i>et al.</i>	0.88
<hr/>	
Total	100.00
Characteristics:	
Specific surface area(Blaune):	3750 cm <sup>2</sup> /g
Density:	2.96 g/cm <sup>3</sup>

**2. 실험방법**

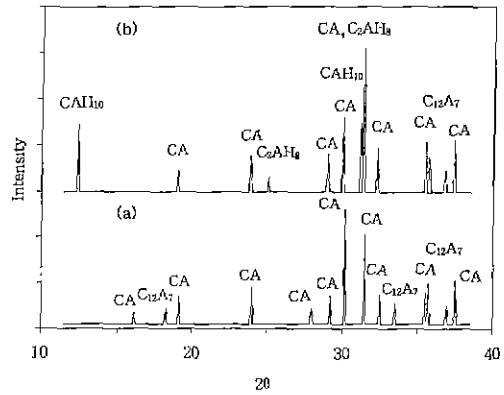
**2.1. 원료 및 시편제조**

출발원료로서 포틀랜드 시멘트는 시판 중의 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였고, 알루미나 시멘트는 외국산으로서 그 화학적 조성 및 물리적 특성은 Table 1에 나타낸 바와 같다. 알루미나 시멘트는, Fig. 1에서 보는 것처럼, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 주성분으로 하고 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 약간 함유하고 있다.

혼수량(W/C; 물: 시멘트비)을 공히 W/C=0.40으로 하여 시멘트 반죽물을 만들고 이를 1×1×6 cm<sup>3</sup>의 금형에 주입하여 시편을 제조하였다. 밀폐된 용기에서 1일간 양생하고 탈형한 다음 시편을 다시 수중에서 7일간 양생하였다. 7일간 수중 양생한 시편에서 1×1×0.2 cm<sup>3</sup> 크기의 시편을 절단해 내어 이를 H<sub>2</sub>O 증착실험 시편으로 사용하였다. 등온선(sorption isotherm)은 각 평형상태의 상대습도(RH)와 RH=0% 때의 시편무게 차이를 계산하여 정하였다. 이때 각 RH 평형상태는 여러가지 염을 이용하여<sup>6)</sup> 유지하였으며, 0% RH 조건은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 써서 정하였다. 시편은 각 RH 조건하에서 2개월간 보관하였다.

**2.2. 기공구조분석**

기공구조분석은 (탈착)등온선을 사용하여 S. Brunauer *et al.*의 “MP-method”<sup>7)</sup>와 “corrected modelless method”<sup>8)</sup>을 조합하여 수행하였다. 전자는 micropore 구조를 그리고 후자는 wide pore 구조를 각각 분석하는 방법으로서, 이 분석법에서는 우선 등온선에 따른 V-t plot를 작성하여 모세관 응축점(RH)를 구한다. 여기서



**Fig. 1.** XRD patterns of alumina cement. (a) unhydrated cement powder, (b) hardened cement paste hydrated for 7 days in water. CA: CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>: 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CAH<sub>10</sub>: CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>: 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O

t는 sorbate의 다층흡착 두께를 말하고 V는 각 t에 대한 sorbate 용적을 나타낸다.

모세관 응축점을 전후하여 모든 기공은 micropore와 wide pore(capillary pore)로 구분되는데, micropore 구조는 V-t plot이 직선관계로부터 아래로 편향 즉 capillary pore 충전율 나타내는 사실을 이용하여 분석한다. wide pore의 분석은 등온선 가운데 각 pore군(일정 RH 범위군)이 실질적으로 함유(sorption)한 수증기량을 산출하고 이 값으로부터 각 pore군의 표면적을 환산함으로써 이루어진다. 본 분석법은 처음 pore의 model(판상, 원통형, 구형 등)을 설정하지 않고 분석하기 때문에, 마지막 단계에서 본 분석법에 의한 결과와 S<sub>BEI</sub>(또는 S<sub>2</sub>)값이 근접하도록 일정한 pore model을 부여한다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 강도 및 수화도**

기공구조분석과 별도로 수중 양생 1, 7 및 28일 시편들에 대하여 압축(시편크기: 1×1×1 cm<sup>3</sup>) 및 휨(시편크기: 1×1×6 cm<sup>3</sup>) 강도와 XRD 정량분석법에 의한 수화도 측정을 수행하였다(Table 2).

Table 2의 결과를 보면, 포틀랜드 시멘트는 양생기간과 더불어 강도 및 수화도가 점차 증가한다. 그러나 알루미나 시멘트의 경우는 1일 및 28일의 강도 및 수화도의 차이가 매우 근소하다. 즉 알루미나 시멘트는 수중 양생

Table 2. Strength and Hydration Degree of Cement Paste as a Function of Hydration Time

Cement art	Alumina cement			Portland cement		
Hydration time (days)	1	7	28	1	7	28
Compressive strength (MPa)	103.5	112.6	117.2	35.2	56.8	77.4
Bending strength (N/mm <sup>2</sup> )	10.9	12.3	—	5.9	10.8	—
Hydration degree	0.42	0.45	0.51	0.33	0.46	0.55

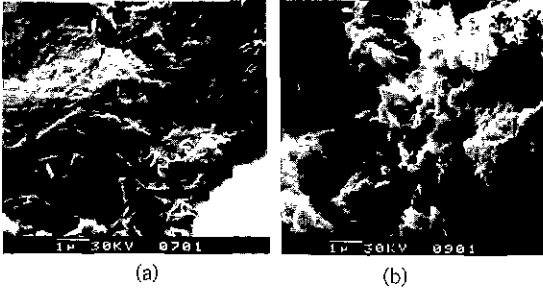


Fig. 2. SEM photographs of fracture surface of (a) alumina and (b) Portland cement pastes hydrated 7 days in water.

1일 이내에 충분히 수화하여 높은 강도를 발현하고, 그 이후부터는 수화반응의 부진과 더불어 강도의 증진도 미미하다. 수중 양생 1일 동안에 형성된 수화물이 시편 내의 기공을 충전하여 매우 치밀한 조직을 이루기 때문이라고 사료된다. Fig. 1을 보면 (주요) 수화물은  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 이며, 이는 곧  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  한 분자가 10분자의 물과 결합함을 의미한다. 포틀랜드 시멘트의 경우  $-2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$  한 분자의  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 가 3분자의 물과 반응하는 것에 비하면, 알루미나 시멘트는 용적이 매우 큰 수화물을 형성한다. 이러한 수화물은 시편의 기공 내에 석출하여 결국 그만큼 치밀한 조직을 이룬다고 볼 수 있다. Fig. 2에 나타낸 두 시멘트의 SEM 사진도 이와같은 견해를 뒷받침해준다. 즉 알루미나 시멘트의 경우, 포틀랜드 시멘트에 비하여, 미구조가 매우 치밀해 보인다.

### 3.2. 기공구조분석

알루미나 시멘트와 포틀랜드 시멘트(공회 W/C=0.40 및 수중 양생 7일)의 탈차 등온선을 Fig. 3에 도시하였다. 그리고 그림의 좌측 상단에 알루미나 시멘트 시편 경우의 V-t 관계를 나타내었다. t-plot에 의한 시편의 비표면적 ( $S_t$ : V-t 직선의 기울기)은  $111.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 달하였다. 그리고 Fig. 3의 V-t plot에서 보듯이, 모세관 응축은  $P/P_s = 0.33 \sim 0.40$  사이에서 일어나며, 따라서 본 연구실험에서

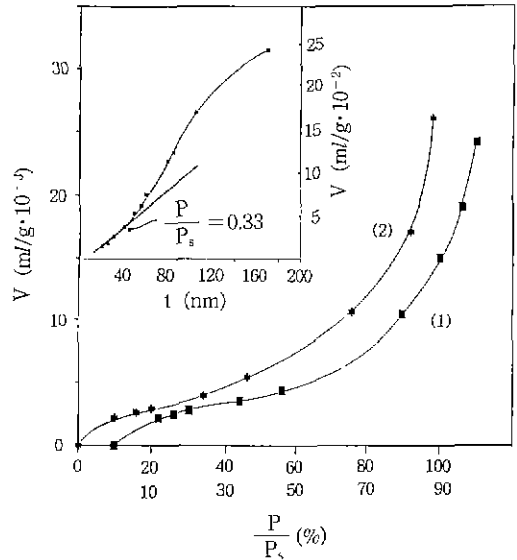


Fig. 3. Desorption isotherms of (1) Portland and (2) alumina cement paste hydrated 7 days in water, and V-t plot of (2).

는 이 pore군까지를 wide pore로 포함시켰다

Fig. 3의 등온선( $P/P_s = 0.11$ 과  $0.20$  자료)을 이용하여 BET식에 의한 비표면적( $S_{\text{BET}}$ )을 구하였는데, 알루미나 시멘트의 경우  $S_{\text{BET}} = 115.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다( $C = 13.3$ , 따라서 t-curve로는  $C = 10 \sim 14.5$ 의 것을 취하였다. 또  $V_M = 3.0384 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ ).  $S_t$ 와  $S_{\text{BET}}$ 를 비교하면, 그 차이는  $4.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로서  $S_{\text{BET}}$  대비 4% 미만의 좋은 일치율을 보인다. 또 포틀랜드 시멘트에 있어서는 각각  $S_{\text{BET}} = 106.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 과  $S_t = 105.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로서 두 방법에 의한 비표면적 값이 거의 일치한다.

모세관 응축이 일어나기 이전인 micropore와 응축이 일어나는 wide pore를 각각 별도로 분석하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 알루미나 시멘트의 wide pore는 관상의 기공 모델을 가정했을 경우 표면적이 너무 작아서 ( $79.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 원통형 모델을 취하였다. 그 결과 wide pore 표면적은  $98.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 이 되고, micropore 표면적과 합산하

**Table 3.** Pore Structure Data of Alumina and Portland Cement Pastes Hydrated 7 Days in Water

Sample	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_t$ ( $m^2/g$ )	Micropores			Wide pores <sup>1)</sup>			$\Sigma S$ ( $m^2/g$ )	$\Sigma V$ ( $ml/g \times 10^{-2}$ )	$V_s$ ( $ml/g \times 10^{-2}$ )
			Surface ( $m^2/g$ )	Volume ( $ml/g \times 10^{-2}$ )	$r_h^{2)}$ (nm)	Surface ( $m^2/g$ )	Volume ( $ml/g \times 10^{-2}$ )	$r_h^{2)}$ (nm)			
Alumina cement	115.8	111.5	9.5	0.2703	28.5	98.0 <sup>3)</sup>	25.4421	259.6	107.5	25.7124	25.9915
Portland cement	106.9	105.2	45.1	1.2466	27.6	66.3	22.2804	336.1	111.4	23.5270	23.3244

<sup>1)</sup>cylinder pore data for alumina cement and parallel-plate pore data for Portland cement

<sup>2)</sup>hydraulic radius(=V/S)

<sup>3)</sup>S=79.7( $m^2/g$ ) for parallel-plate pore

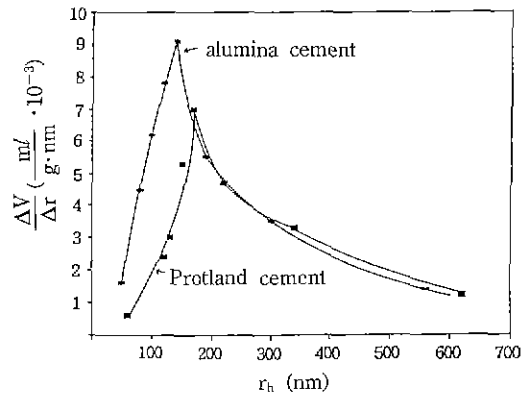
면  $107.5 m^2/g$ 이 되어  $S_t(111.5 m^2/g)$ 와의 차이는  $4.0 m^2/g$ 에 불과하다.

Table 3에서 보는 바와 같이, 알루미늄 시멘트와 포틀랜드 시멘트의 기공구조 분석에 있어서 가장 두드러진 차이는 micropore와 wide pore의 표면적 크기 관계이다. 두 시멘트의 총 표면적( $\Sigma S$ )값은  $107.5 : 111.4(m^2/g)$ 로서 거의 같다. 그러나 micropore 표면적은  $9.5 : 45.1$ 로서 포틀랜드 시멘트의 경우 약 5배 정도로 크고, 반대로 wide pore에 있어서는  $98.0 : 66.3$ 로서 알루미늄 시멘트의 표면적이 포틀랜드 시멘트의 경우보다 약 1/2 정도 더 크다.

다음으로 기공용적과 기공반경(hydraulic radius,  $r_h = V/S$ )을 비교하여 보면, micropore에 있어서는 두 시멘트의  $r_h$ 가 거의 같고 따라서 기공 용적의 크기 비도 표면적 경우처럼 약 5 : 1의 값을 나타낸다. 그러나 wide pore에 있어서는 -표면적 경우에는 달리- 두 시멘트의 기공 용적이 근소한 차이로 상호 비슷하고, 따라서 알루미늄 시멘트의  $r_h$ 는 포틀랜드 시멘트의  $r_h$ 보다 훨씬 작은 수치를 나타낸다.

Fig. 4에 wide pore의 용적분포곡선을 도시하였다. 기공반경이 약 250 nm보다 큰 wide pore에서는 두 시멘트의 기공용적분포가 거의 일치한다. 알루미늄 시멘트는 반경 140 nm에서 최대 분포를 나타내며 포틀랜드 시멘트보다 미소한 wide pore를 많이 함유하고 있다. 즉, Table 3에서 보는 포틀랜드 시멘트의 경우보다 매우 큰 알루미늄 시멘트(wide pore)의 표면적은 반경 140 nm보다 작은 wide pore들의 다수 분포에 기인함을 알 수 있다.

결국 기공구조분석의 결과로부터 다음 사실을 알 수 있다. 즉 알루미늄 시멘트는 매우 적은 양(용적 및 표면적)의 micropore를 지닌 치밀구조를 갖는다. wide pore 역시 그 용적은 비록 포틀랜드 시멘트보다 다소 크지만,



**Fig. 4.** Pore volume distribution curves of alumina and Portland cement paste hydrated 7 days in water.

그 평균 반경은 포틀랜드 시멘트의 경우보다 76.5 nm만큼이나 더 작고 주로 미소한 wide pore를 많이 지니고 있다.

**3.3. 기공구조 분석의 검토**

본 연구에서 사용한 기공구조분석법의 신뢰성 여부를 가늠하는 근거로서 각각  $S_t$ 와  $S_{BET}$ , 각 기공군의 표면적을 합한 총 표면적( $\Sigma S$ , Table 3)과  $S_t$ , 그리고 총 기공용적( $\Sigma V$ , Table 3)과  $V_s(P/P_s=1$ 일 때 시편이 흡착한 sorbate량)와의 일치 여부를 들 수 있다<sup>21)</sup>. 본 실험에서는 이외에, 원통형 기공 모델을 적용한 알루미늄 시멘트의 경우를 예로 들어, 각 기공군에서의 기공반경 크기 상호관계를 검토하였다. 그리고 임의의 5개 기공군 예를 Table 4에 제시하였다.

Table 4에서  $r_c$ 는 modelless 분석법에 의한 각 기공군( $P/P_s$  범위)에서의 core(일정한  $P/P_s$ 에 상응한 흡착층, t-curve를 포함) 반경을 나타내며,  $r_{cc}(cc=cylindrical core)$ 는 원통형의 모델을 설정했을 때의 core 반경을

**Table 4.** Various Pore Radii (nm) of Pore Groups and their Mutual Relationship in Alumina Cement Paste of Fig. 4

1	2	3	4	5	6	7	8
Pore group (P/P <sub>s</sub> range)	r <sub>c</sub>	r <sub>cp</sub>	r <sub>k</sub> (=r <sub>cc</sub> )	t-curve	r=r <sub>k</sub> +t	2r <sub>c</sub> -r <sub>k</sub>	2r <sub>cp</sub> -r
① 0.33~0.40	53.2	71.8	107.3	39.8	147.1	0.9	3.5
② 0.45~0.50	72.2	95.7	145.0	49.4	194.4	0.6	3.0
③ 0.50~0.60	90.2	117.2	182.9	56.4	239.3	2.5	4.9
④ 0.70~0.80	193.8	230.5	392.0	76.7	468.7	4.4	7.7
⑤ 0.90~0.95	687.5	740.5	1559.2	115.4	1674.6	184.2	193.6

뜻한다. 즉  $r_{cc}=2r_c$ 이며, 동시에  $r_{cc}=r_k$ 이다(여기서  $r_k$ 는 기공반경과 P/P<sub>s</sub>에 관한 Kelvin식의 capillary 기공반경임). 다시 말하면, Kelvin식( $r_k RT \ln P/P_s = -2\sigma M \cos\theta$ )에서 보는  $r_k$ 는 실제 크기의 기공반경( $r$ )이 아니고, 실제 기공반경에서 다층 adsorbate 흡착층 두께(t-curve)를 제외한 반경을 나타낸다(즉,  $r_k=r-t$ ). 그리고 Table 4의 r<sub>cp</sub>는 실제 원통형 기공의 hydraulic 반경, 즉  $r_{cp}=V_{cp}/S_{cp}$ 이다(여기서 cp는 cylindrical pore를 뜻함). 따라서 r<sub>cp</sub>는,  $r_{cc}=2r_c$ 와 같은 이유로, 실제 원통형 기공반경의 절반에 해당한다:  $r=2r_{cp}$ . 또 r<sub>cp</sub>는 Kelvin capillary 기공의 실제 반경과 같다:  $r_{cp}=r_k+t$ .

이상에서 언급한 여러가지 기공반경에 대한 상관관계를 하나의 식으로 표시하면 다음과 같다:

$$2r_{cp} = 2r_c + t = r_{cc} + t = r_k + t = r$$

위의 식에 따라, Table 4의 7란(2r<sub>c</sub>-r<sub>k</sub>)과 8란(2r<sub>cp</sub>-r)의 값은 0이 되어야 한다. 그런데 Table 4를 보면, 기공군 ①에서 ④까지는 매우 양호한 결과, 즉 0에 근접한 수치를 보여준다. ①~④ 기공군 중에서 오차가 제일 큰 기공군 ④ (P/P<sub>s</sub>=0.70-0.80)의 8란(2r<sub>cp</sub>-r)도 오차율이 1.6%에 불과하다. 이와같이 각 기공군에서의 기공반경(실험분석치)이 위의 이론적 고찰(각 반경들에 대한 관계식)에 잘 일치하는 것은 본 연구 실험에서 적용한 기공구조분석법 및 원통형 기공 모델 설정이 타당한 것임을 의미한다. 다만 기공군 ⑤ (P/P<sub>s</sub>=0.90-0.95)에서만 11.6%의 오차(|2r<sub>cp</sub>-r|=193.6)라는 큰 괴리를 나타내는데, 이는 본 P/P<sub>s</sub> 구간에서는 원통형 기공모델이 잘 적용되지 않는다는 의미를 갖는다. 사실 Kelvin식도 P/P<sub>s</sub>가 1.0에 근접할 때는 r<sub>k</sub>가 무한대 값을 취하게 되는 모순을 내포하고 있다. 참고로 P/P<sub>s</sub>=0.90~0.95의 기공군이 갖는 표면적은 6.96 m<sup>2</sup>/g(P/P<sub>s</sub>=0.90~1.00 기공군의 표면적은 9.12 m<sup>2</sup>/g)으로서, 이는 전 표면적(111.5 m<sup>2</sup>/g)의 6.2%에 불과하고, 이 표면적 6.2%의 기공군에서 기공크기 11.6

%의 오차가 생기고 있다. 따라서 이 11.6% 역시 기공계 전체적으로는 근소한 오차에 불과하다.

#### 4. 결 론

1. 본 연구실험에서 모세관응축은 P/P<sub>s</sub>=0.33~0.40역에서 일어남이 확인되었으며, 이 구간에서의 평균 기공반경  $r=r_k+t=147.1$  nm이다. 따라서 원통형(capillary) 기공 모델을 기준으로 반경  $\geq 150$ (nm) 크기의 기공을 wide pore, 반경  $< 150$ (nm) 크기의 기공을 micropore로 분류할 수 있다.

2. 알루미늄 시멘트 경화체의 기공구조는, 포틀랜드 시멘트 경우와 비교하여, microporosity가 매우 낮은 치밀구조를 갖고 wide pore 구조에 있어서도 크기가 매우 작은 기공들로 구성되어 있다.

3. 알루미늄 시멘트의 매우 높은 강도는 용적이 큰 수화물이 기공들을 메움으로써, 기공구조 분석결과가 보인 바와 같이, 매우 치밀한 미구조를 형성하게 되는데 기인한다고 사료된다.

#### REFERENCES

1. W. Czernin, "Zementchemie für Bauingenieure," 158-165, Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin (1977).
2. 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(8), 1928-1933 (1991).
3. W. Sinclair and G.W. Groves, "The Microstructure of High Strength Cement Pastes," in "Very High Strength Cement-Based Materials," MRS Symposia Proceedings, Vol. 42, MRS, Pittsburgh/Pennsylvania (1985).
4. S.P. Shah and J.F. Young, "Current Research at the NSF Science and Technology Center for Advanced

- Cement-Based Materials,” *Ceramic Bulletin*, **69**(8), 1319-1931 (1990).
5. “Chemically Bonded Ceramics,” emerging technologies No. 33, Technical Insights Inc., Englewood/Fort Lee, NJ (1988).
  6. M.J. Setzer, “Oberflächenenergie und Mechanische Eigenschaften des Zementsteins,” Dissertation, TU München (1972).
  7. S. Brunauer, R.Sh. Mikhail and E.E. Bodor, “Pore Structure Analysis without a Pore Sphae Model,” *Colloid and Interface Sci.*, **24**, 451-463 (1967).
  8. R.C. Weast, “CRC Handbook of Chemistry and Physics,” 60th Ed., p. E-46, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1981).
  9. R.Sh. Mikhail, S. Brunauer and E.E. Bodor, “Investigations of a Complete Pore Structure Analysis: I. Analysis of Micropores,” *Colloid and Interface Sci.*, **26**, 45-53 (1968).
  10. I. Odler, J. Hagymassy, M. Yudenfreund, K.M. Hanna and S. Brunauer, “Pore Struture Analysis by Water Vapor Adsorption: IV. Analysis of Hydrated Portland Cement Pastes of Low Porosity.” *J. Colloid Interface Sci.*, **38**(1), 265-276 (1972).