

그래핀 옥사이드 혼입 고강도 시멘트 모르타르의 Interfacial Transition Zone (ITZ) 특성에 관한 연구

Investigation on the Characteristics of Interfacial Transition Zone (ITZ) of High-Strength Cement Mortar Incorporating Graphene Oxide

임수민¹ · 조성민¹ · 유준성² · 임승민³ · 배성철^{4*}

Su-Min Im¹ · Seong-Min Cho¹ · Jun-Xing Liu² · Seungmin Lim³ · Sung-Chul Bae^{4*}

(Received September 19, 2022 / Revised September 27, 2022 / Accepted September 27, 2022)

In recent years, nanomaterials, such as nano-silica, carbon nanotubes, and graphene oxide (GO), have been suggested to improve the properties of the interfacial transition zone (ITZ) between aggregates and cement pastes, which has most adversely affected the strength of quasi-brittle concrete. Among the nanomaterials, GO with superior dispersibility has been reported to be effective in improving the properties of ITZ of normal-strength concrete by forming interfacial chemical bonds with Ca^{2+} ions abundant in ITZ. In this study, the effect of GO on the properties of ITZ in the high-strength mortar was elucidated by calculating the change in hydration heat release, ITZ thickness, and the porosity around ISO sand, which was obtained with isothermal calorimetry tests and scanning electron microscope image analysis, respectively.

키워드 : 그래핀 옥사이드(GO), 나노물질, 고강도, Interfacial transition zone(ITZ)

Keywords : Graphene oxide (GO), Nanomaterials, High-strength, Interfacial transition zone (ITZ)

1. 서론

콘크리트는 사회기반 시설물의 주요 건설재료이며, 시멘트, 시멘트 대체재, 잔골재, 굵은골재 등으로 구성되어 취성재료의 특징을 가지고 있다(Sharama and Kothiyal 2015). 취성재료인 콘크리트의 가장 취약한 영역은 시멘트 복합체와 골재 사이의 Interfacial transition zone (ITZ)으로 알려져 있다(Xuan et al. 2009; Li et al. 2019). ITZ는 골재의 벽면 효과(wall effect)로 인해 골재 주변 큰 입자보다 작은 입자의 밀집도가 높고, 콘크리트 배합 과정에서 골재 주변에 수막을 형성하여 다른 영역보다 물-결합재비(water-binder ratio, W/B)가 높다(Li et al. 2019). 이로 인해 골재 주변에 다공성의 ITZ가 형성되고, Ca^{2+} 의 농도가 상대적으로 높기 때문에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성되기 용이하다(Li et al. 2017; Li et al.

2019). 일반강도 콘크리트 파괴 현상에서 볼 수 있듯이 탄성계수 등 물리적 성능이 가장 취약한 ITZ 부터 균열이 발생하기 시작하여 주변으로 전파되는 파괴 성상을 보인다(Gao et al. 2013; Gao et al. 2019). 따라서 콘크리트 품질 향상을 위해서 ITZ의 두께 및 공극률을 감소시킬 수 있는 방안을 도출하는 것이 중요하다.

최근 연구에서 실리카흄(silica fume) 혹은 플라이 애시(fly ash) 등 공극 충전과 시멘트 수화 활성화에 효과적인 시멘트 대체재 사용 시 다공성의 ITZ의 물리적 성능이 향상되는 것으로 나타났다(Xuan et al. 2009; Duan et al. 2013). 또한, 시멘트계 재료를 보강하는 나노물질인 나노 실리카(nanosilica, NS), 탄소 나노 튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)도 ITZ 보강에 효과적인 것으로 보고되고 있다(Gao et al. 2019). 기존 연구에 의하면 시멘트 경화체 내 CNT, GO, NS의 적정 혼입량은 각

* Corresponding author E-mail: sbae@hanyang.ac.kr

¹한양대학교 건축공학과 석박통합과정 (Department of Architectural Engineering, Hanyang University, Seoul, 04763, Korea)

²한양대학교 건축공학과 박사과정 (Department of Architectural Engineering, Hanyang University, Seoul, 04763, Korea)

³강원대학교 건축학과 조교수 (Department of Architecture, Kangwon National University, Chuncheon, 24341, Korea)

⁴한양대학교 건축공학과 부교수 (Department of Architectural Engineering, Hanyang University University, Seoul, 04763, Korea)

Copyright © 2022 by Korean Recycled Construction Resources Institute

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

각 시멘트 중량의 0.05–0.5 %, 0.02–0.2 %, 1–2 %로 알려져 있다 (Sikora et al. 2018). 이와 같이 적정량의 나노 크기의 입자를 가진 나노물질들은 골재의 벽면 효과에도 불구하고, 배합수를 따라 골재 주변에 분포할 수 있다. 또한, 나노 실리카는 골재 주변에 다량으로 존재하는 Ca(OH)₂와 포졸란 반응을 하여 ITZ 공극을 충전하고 역학적 성능 (탄성계수, 경도 등)을 개선하는 것으로 알려져 있다 (Yu et al. 2022). 탄소 나노 튜브나 탄소 나노 섬유와 같은 선형의 나노물질은 ITZ 내 공극 감소와 더불어 시멘트 복합체의 탄성계수를 증진시켜 압축강도 향상에 도움을 줄 뿐만 아니라 가교 역할 (bridging effect)로 인해 ITZ를 따라 발생하는 균열을 감소시킬 수 있다 (Gao et al. 2019). 나노물질 중에서도 우수한 분산성을 가지고 있는 GO는 ITZ에 풍부한 Ca²⁺과 결합성도 우수하여 탄성계수 증진에 효과적인 것으로 보고되었다 (Li et al. 2017). 이러한 ITZ의 탄성계수 증진, 공극률 감소 등을 포함한 성능 개선 방안에 대한 연구는 대부분 일반강도 콘크리트를 대상으로 하고 있어, 낮은 W/B로 인해 일반강도 콘크리트에 비해 그 영역의 넓이는 감소하지만, 여전히 가장 취약한 영역으로 여겨지는 고강도 콘크리트의 ITZ 성능 개선 방안에 대한 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서 고강도 시멘트 모르타르의 ITZ 성능 개선 방안을 도출하기 위하여 기존에 보고된 나노 보강 물질 중 분산성이 우수한 GO를 선정 후, W/B가 0.2인 고강도 시멘트 모르타르를 제작하여 공극률, 두께 등 표준사(ISO sand) ITZ의 특성 분석을 진행하였다. ITZ 분석에 대표적으로 활용되는 SEM(Scanning electron microscope) 이미지 분석 기법을 이용하여 다공성 ITZ의 두께 및 공극률을 정량화하였으며, 이를 통해 GO 혼입 여부에 따른 고강도 시멘트 모르타르 ITZ 성능 개선 여부를 판단하였다. 또한, GO 혼입에 따른 고강도 시멘트 복합체가 표준사 주변에 발생하는 미소수화열을 측정하여 수화 특성이 ITZ Morphology에 미치는 영향을 도출하였다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 사용재료 및 배합비

Table 1에 본 연구에서 사용된 재료 및 상세 배합비를 나타냈으며, 고강도 모르타르 배합에서 제 1종 포틀랜드 시멘트(KS L 5201), 실리카 흙(Grade 940U, Elkem Microsilica)을 4:1의 중량비로 혼합하여 결합재로 사용하였다. W/B는 0.2가 되도록 배합수를 첨가하였으며, 그 후 표준사를 혼입하여 고강도 모르타르를 제작하였다. 기존 연구에 의하면 시멘트 모르타르 내 GO의 적정 혼입량은

시멘트 중량의 0.02–0.2 %인 것으로 보고되었으며 (Sikora et al. 2018), 본 연구에서는 GO 혼입 고강도 시멘트 모르타르는 시멘트 중량의 0.1 %의 GO (>98 % purity, sheet diameter of 1–10 μm, Tianjin Beike Chemical, China)를 배합수에 투입한 다음, 30 min 동안 초음파 처리(50 % amplitude, Q700, Qsonica, USA)를 통해 얻은 분산 용액을 이용하여 시험체를 제작하였다. 제작한 GO 분산 용액은 UV-vis spectroscopy (Thermo scientific, Genesys 180, USA)를 이용하여 Fig. 1과 같이 분산 형태를 측정하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 GO의 C=C 결합의 π-π* 전이로 인해 약 240 nm에서 1.1 이상의 최대 흡수를 관찰할 수 있었으며, C=O 결합이 n-π* 전이로 인해 파장이 약 300 nm 부근에서도 흡수 피크를 관찰할 수 있었다 (Amini et al. 2021). Yan et al. (2020)이 보고한 바에 의하면, 용액 내에서 분산되지 않은 GO는 240 nm에서 약 0.4의 낮은 흡수 피크가 관찰되는 것을 알 수 있었다. 또한, GO 분산이 잘 된 용액일수록 C=C와 C=O 흡수 피크의 강도 차이가 증가하고, 두 개의 피크가 명확하게 분리되었다. 이를 바탕으로 본 연구에서 사용한 초음파 처리 방법을 통해 판상 형태의 GO는 총별로 분리가 잘 된 것을 확인할 수 있다. 적정량의 Polycarboxylate계 고성능 감수제를 첨가하여 GO 혼입 여부와 관

Table 1. Mix proportions of mortar

W/B (-)	Mass (g)					
	Water	Cement	SF	Sand	GO	SP
0.2	705	2819	705	2780	-	17.7
	705	2819	705	2780	2.819	21.1

SF=silica fume, Sand: ISO sand, GO=graphene oxide, SP=superplasticizer

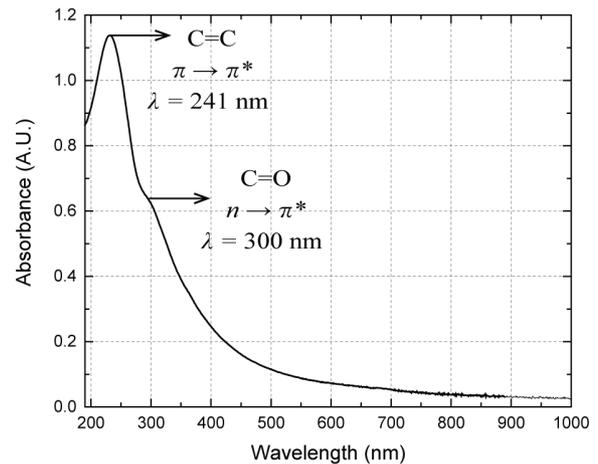


Fig. 1. UV-vis spectrum of dispersed GO in distilled water

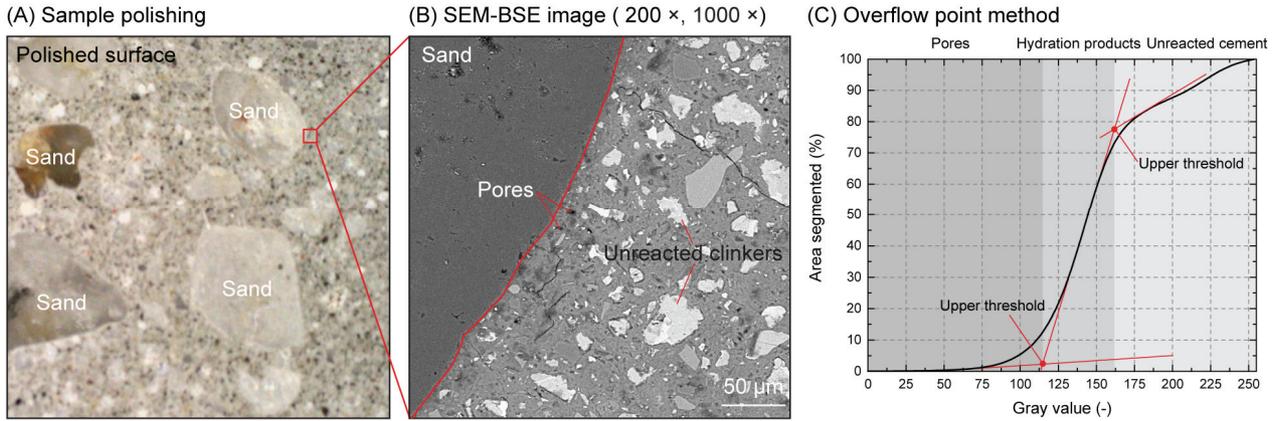


Fig. 2. Experimental schematic of overflow point method: (A) sample polishing, (B) SEM-BSE image, (C) overflow point method

계없이 모르타르의 유사한 슬럼프 시험 결과(KS L 5111)를 도출하였다. GO를 혼입하지 않은 시험체와 GO를 0.1 wt.% 첨가한 시험체의 플로우 값은 각각 187.5, 181.5 mm 였다.

2.2 미소수화열 분석

GO 혼입이 모르타르 초기 수화 반응 특성에 미치는 영향을 분석하기 위해 20 °C 환경에서 초기 수화 72h 동안 등온 미세열량계 (Isothermal calorimetry, TAM Air, TA Instrument, USA)를 사용하여 Table 1에 나타난 배합비의 수화열량을 측정하였다.

2.3 압축강도 및 휨강도 측정

ASTM C 109 및 ASTM C 348에 근거하여 압축강도 및 휨강도 측정을 위해 50 × 50 × 50 mm³, 40 × 40 × 160 mm³ 크기의 시험체를 배합비별로 각각 3개씩 제작하였다. 모르타르는 타설 직후 48h 동안 습윤 양생 (T = 20 °C, RH = 95 %)을 실시한 다음 48h 동안 고온 습윤 양생 (T = 90 °C, RH = 95 %)을 진행하였다. 그 후, 재령 28일까지 항온항습실 (T = 25 °C, RH = 65 %)에서 시험체를 양생하였다.

2.4 SEM 이미지 분석

GO 혼입 고강도 모르타르 내 표준사 주변 ITZ Morphology 관찰을 위해 시험체는 재령 28일 이후, 이소프로판올(isopropyl alcohol, >99.5 % purity) 용액을 이용하여 수화정지를 실시하였으며, 수화정지된 시험체는 BSE (Backscattered electron) 검출기를 이용하여 SEM 이미지를 촬영하기 위해 에폭시 함침과 연마 작업을 수행하였다. 고강도 모르타르 시편의 표면은 차례대로 #400,

#1200 SiC Paper의 거친 입자를 사용한 후, 9, 3, 1, 그리고 0.06 μm oil-based 다이아몬드 서스펜션을 이용하여 표면거칠기가 SEM-BSE 이미지 촬영에 적합하도록 연마하였다(AutoMet 300, Buehler, Germany). Fig. 2에 나타난 바와 같이 연마한 시편의 표면을 각각 200, 1000 배율에서 촬영한 SEM-BSE 이미지를 얻었다. 해당 이미지 중 표준사를 제외한 영역(gray scale = 255)에서 grayscale에 따른 누적 히스토그램은 공극, 수화물, 미수화 시멘트 입자 3가지 영역에 따라 급격하게 변화하는 것을 알 수 있다. 공극과 수화물 영역의 두 접선의 교점을 이용하는 overflow point method를 통해 계산한 임계값(threshold)을 기준으로 이진화(binartization)하여 ITZ 영역을 포함한 표준사 주변 공극률을 정량 분석하였다(Wong et al, 2006). 또한, 해당 임계값을 활용하여 2.5 μm 간격으로 표준사로부터 거리에 따른 공극률을 계산하였다. 그리고 EDS(Energy dispersive spectroscopy) 분석법을 활용하여 골재 표면과 거리가 멀어질수록 Ca/Si 비율이 감소하는 현상을 이용하여 ITZ 두께를 정량화하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 GO 혼입 고강도 시멘트 모르타르의 초기 수화 특성

Fig. 3은 고강도 시멘트 모르타르의 초기 수화 72h 동안 측정된 미소수화열 분석 결과를 나타낸다. GO 혼입 여부와 관계없이 고강도 시멘트 모르타르의 수화 발열 곡선에서 일반적으로 총 4단계로 분류되는 시멘트 모르타르의 수화 반응인 초기반응(initial reaction), 유도기(induction period), 가속기(acceleration period), 그리고 감속기(deceleration period)를 확인할 수 있었다(Bullard et al,

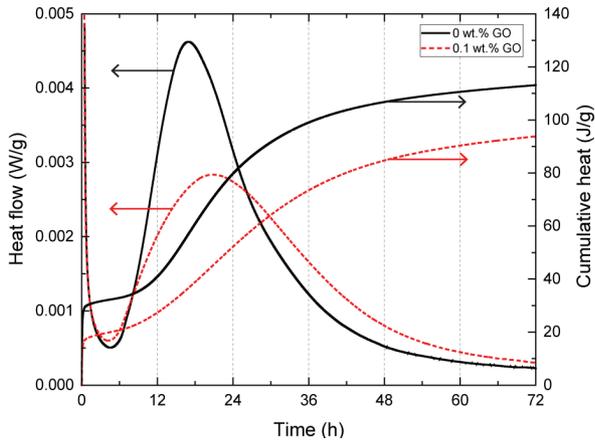


Fig. 3. Isothermal calorimetry results of mortar incorporating 0 wt.% (black-solid line) and 0.1 wt.% (red-dashed line) of GO

2011). GO 첨가에 의해 고강도 시멘트 모르타르의 수화 발열량 (heat flow, W/g) 및 누적 수화 발열량(cumulative heat, J/g)에 큰 변화가 발생한 것을 관찰하였다. 이전 연구와 동일하게 수화 발열 곡선에서 총 2개의 피크가 나타났으며, 제 1 피크와 제 2 피크는 각각 결합재에 배합수를 가한 직후와 가속기에서 발생하였다 (Bullard et al. 2011). 수화 발열 곡선에서 GO가 혼입된 시험체의 유도기가 증가하고, 유도기를 걸쳐 12h 지난 시점에서 발생한 제 2 피크의 수화열이 감소한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 제 2 피크가 발생한 지점도 미세하게 증가하였다. 이는 GO 혼입 여부와 관계없이 유사한 유동성을 확보하기 위해 고성능 감수제 첨가량이 증가하여 발생한 수화 지연 현상으로 인한 것이다(Zhao et al. 2017; Karpova et al. 2021). GO를 혼입한 모르타르는 혼입하지 않은 모르타르와 달리 24-36h 사이 구간의 수화 발열 곡선은 완만

한 언덕 형태를 나타내고 있으며, 이때 수화열이 역전되는 현상이 발생하였다. 이는 감속기인 초기 수화 12h 이후 구간에서 고성능 감수제의 수화 지연 현상보다 수화열 발생에 지배적인 GO의 시멘트 수화 촉진 효과로 인한 것으로 추측된다(Meng et al. 2021). 하지만 급격하게 감소한 GO 혼입 모르타르의 제 2 피크 수화 발열량으로 인해 누적 수화 발열량도 크게 감소하였다(Zhao et al. 2017). GO 혼입으로 인해 감소한 고강도 모르타르의 누적 수화 발열량이 아래에서 설명할 표준사 주변 미세 균열 양상에도 영향을 미친 것으로 추측된다.

3.2 GO 혼입 고강도 시멘트 모르타르의 ITZ Morphology

Fig. 4와 Fig. 5는 두가지 시편의 grayscale 누적 히스토그램에 overflow point method를 통해 계산한 임계값을 적용하여 얻은 이진화된 SEM-BSE 이미지를 나타낸다. 그 중, Fig. 4(B), (C)와 Fig. 5(B), (C)는 각각 200, 1000 배율의 SEM-BSE 이미지 이진화 결과를 나타내며, GO 혼입에 따라 표준사 주변 공극률은 큰 변화가 없는 것을 확인하였다. 또한, 이미지 중 비교적 밝은 부분은 미수화 시멘트 입자들을 나타내며(Wong et al. 2006), 0.1 wt.% GO를 혼입한 시편에서 혼입하지 않은 시편에 비해 표준사 주변 미수화 시멘트 입자들의 크기가 큰 것을 알 수 있었다. 두 시편에서 모두 표준사 입자의 표면과 수직인 방향으로 미세 균열이 발생하는 현상도 관찰할 수 있었으며, GO가 혼입된 시편에서 균열 폭과 개수가 감소하였다. GO 혼입 고강도 시멘트 모르타르의 표준사 주변 미세 균열 폭이 감소한 현상은 1000 배율의 이미지에서 더 명확하게 확인할 수 있었다. 그리고 GO를 혼입하지 않은 일반 시

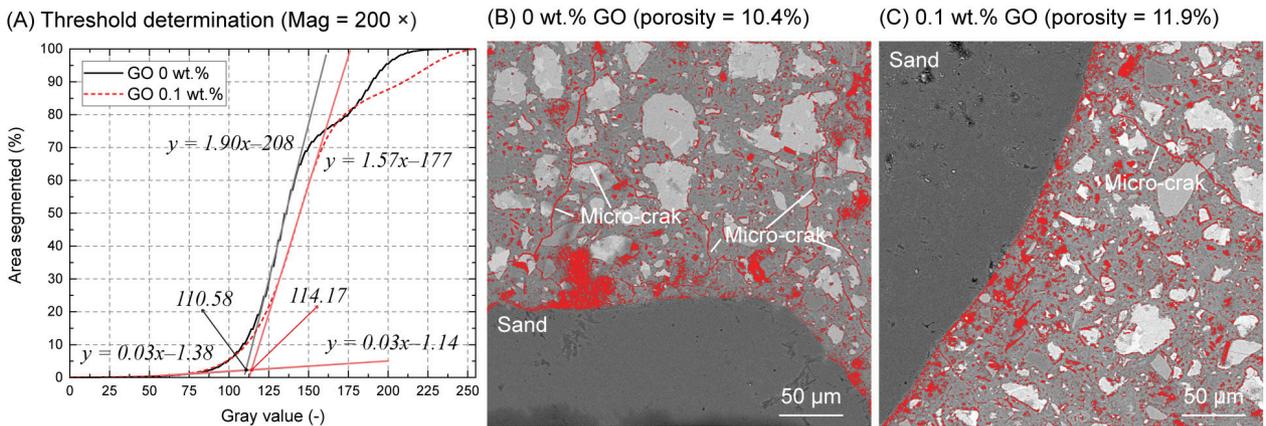


Fig. 4. Pores segmentation of specimens from SEM-BSE images at 200 x magnification: (A) cumulative histogram of grayscale, and binarization results of cement mortar incorporating (B) 0 wt.%, (C) 0.1 wt.% of GO

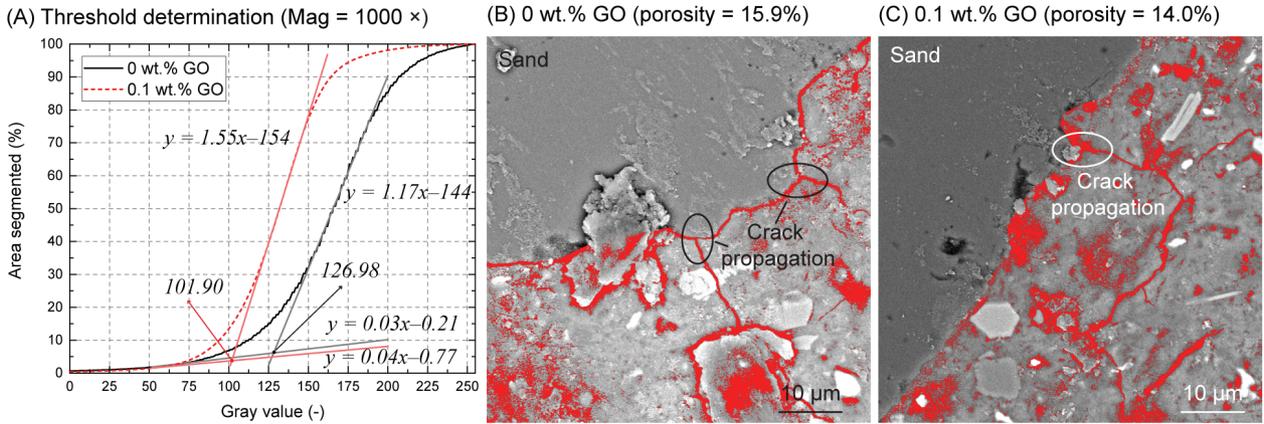


Fig. 5. Pores segmentation of specimens from SEM-BSE images at 1000 × magnification: (A) cumulative histogram of grayscale, and binarization results of cement mortar incorporating (B) 0 wt.%, (C) 0.1 wt.% of GO

멘트 모르타르에서 ITZ 영역을 따라 발생한 균열이 더 선명하게 관찰되었다.

Fig. 6은 이진화된 BSE 이미지에서 표준사 표면을 따라 2.5 μm 간격으로 떨어진 거리에 따른 공극률 변화를 나타낸다 (Gao et al, 2013). 두 시편 모두 표준사와 가장 가까운 영역에서 공극률은 40-45 %이고, 낮은 W/B로 인해 5 μm인 지점에서부터 공극률이 절반(25-30 %) 가까이 감소하였다. 특히, 0.1 wt.% GO를 혼입한 고강도 시멘트 모르타르의 표준사로부터 50 μm 떨어진 거리까지의 공극률은 혼입하지 않은 시편체에 비해 다소 작게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 고강도 시멘트 모르타르를 배합하는 과정에서 액상의 GO가 표준사 주변으로 물을 따라 이동하여 ITZ 영역의 공극을 효과적으로 충전한 것으로 추측된다(Nguyen et al,

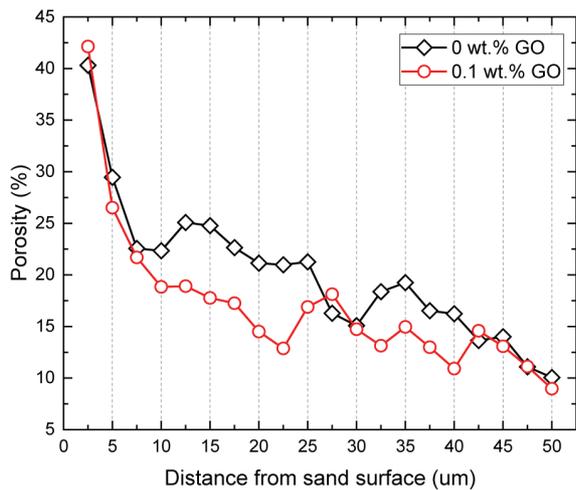


Fig. 6. Detectable porosity according to the distance away from the ISO sand surface

2021). 또한, 표준사와 결합재 사이 ITZ 영역에 분포된 GO의 시멘트 수화 촉진 효과가 미수화 시멘트 입자들의 크기 감소에 기여한 것으로 생각된다(Meng et al, 2021). 이러한 GO의 ITZ 영역 내에서 발현한 수화 촉진 효과는 초기 반응 24h 이후 역전하는 수화 발열량에서도 확인할 수 있었다(Fig. 3). 하지만 0.1 wt.% GO를 혼입한 시편체의 누적 수화 발열량은 일반 고강도 시멘트 모르타르에 비해 크게 감소하였고(Fig. 3), 이는 공극 충전 효과와 더불어 표준사 주변에 발생한 미세 균열의 폭과 개수의 감소에 영향을 주었을 것으로 생각된다.

Fig. 7은 SEM-EDS 분석을 통해 도출한 일반 고강도 시멘트 모르타르와 0.1 wt.%의 GO를 혼입한 시멘트 모르타르의 표준사로부터 떨어진 거리에 따른 Ca/Si 비율의 변화를 나타낸다. 일반적으로 콘크리트를 배합하는 과정에서 골재 주변 수막 형성이 되며, 시멘트를 구성하고 있는 이온 중 Ca^{2+} 이 SiO_4^{4-} 보다 배합수를 따라 더 빠르게 이동하여 ITZ 영역에서 다량의 $Ca(OH)_2$ 가 형성된다(Li et al, 2019). 이러한 현상으로 인해 본 연구에서도 골재와 가장 가까운 영역에서 Ca/Si 비율이 다른 영역에 비해 높게 나온 것을 확인할 수 있었다. 그리고 골재로부터 거리에 따른 Ca/Si 비율이 감소하는 경향을 이용하여 ITZ의 두께도 정량화할 수 있었다. 낮은 W/B(0.2)로 인해 두 종류의 시편체 모두 표준사의 ITZ의 두께는 대략 5~10 μm인 것을 확인하였다. 특히, GO를 혼입한 고강도 시멘트 모르타르의 ITZ 두께는 혼입하지 않은 시편체에 비해 감소하였으며, 그 값은 5μm 정도로 매우 작은 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 GO 혼입이 표준사와 고강도 시멘트 복합체의 ITZ 두께 감소에 영향을 미친 것을 알 수 있었다. 0.1 wt.%의 GO를 혼입한 시편체에서 표준사 표면의 Ca/Si 비율이 혼입하지 않은 시편체에 비해 높았으며, 더 급격하게 감소하였다. 이는 배합수와 함께 혼입

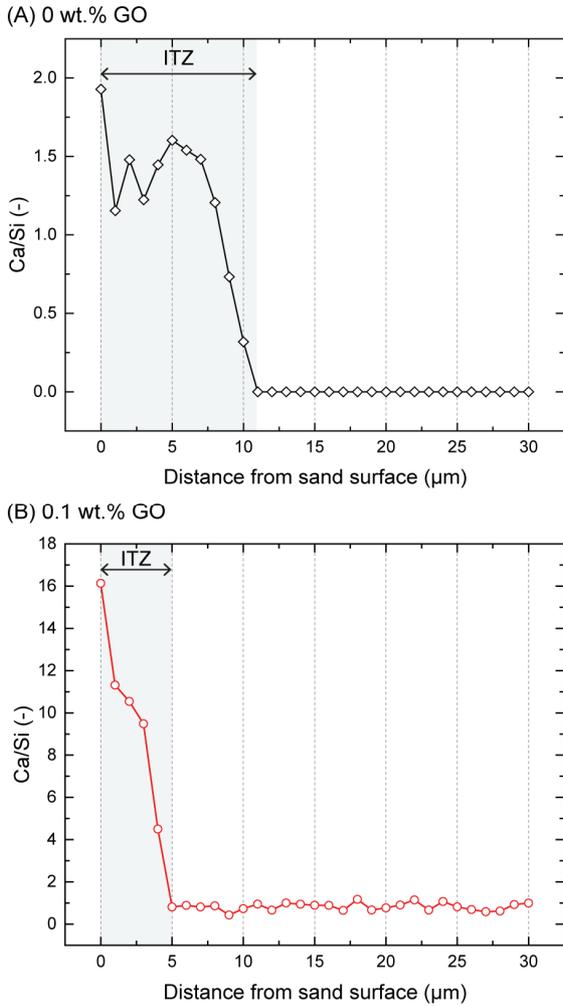


Fig. 7. Ca/Si ratio of ITZ around the ISO sand surface in cement mortars containing (A) 0 wt. % and (B) 0.1 wt. % of GO

된 액상의 GO가 표준사 주변에 수막을 형성하고, 수화를 촉진시켜 일반 고강도 시멘트 모르타르에 비해 다량의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성된 것으로 추측된다. 기존 연구에 의하면, 시멘트 경화체 강도 발현에 최적 혼입량 범위 내에서 GO의 첨가량이 증가할수록 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 결정 크기는 감소하고 생성량은 증가하였다(Chen et al, 2022). 또한, 판상 형태의 GO는 이를 구성하고 있는 화학적 결합 중 하나인 $-\text{COOH}$ 와 Ca^{2+} 이 결합하여 수화물 표면에 흡착되거나 수화물 층 간 구조에 삽입하는 성질을 가지고 있는 것으로 보고된 바 있다(Nguyen et al, 2021; Sharma and Kothiyal 2015). 일반적으로 벽면 효과로 인해 골재 주변에 큰 입자보다 작은 입자가 더 많이 분포되는 경향이 있기 때문에 분산 용액 내에 존재하는 나노입자 GO가 골재 주변으로 배열되기 용이할 것이다. 따라서 0.1 wt.% GO를 혼입한 시멘트 모르타르의 표준사 ITZ 영역의 Ca/Si 비율이

혼입되지 않은 시험체에 비해 큰 것으로 추측된다.

3.3 GO 혼입 고강도 시멘트 모르타르의 기계적 성능

Fig. 8은 GO 혼입 여부에 따른 고강도 시멘트 모르타르의 압축 강도 및 휨인장 강도 변화를 나타낸다. 압축강도와 휨인장 강도는 0.1 wt.%의 GO를 혼입한 시험체의 혼입하지 않은 시험체에 비해 증가하였다. GO를 혼입한 시험체의 압축강도와 휨인장 강도 증가 비율은 각각 약 5 %와 7 %이며, 휨인장 강도 증가 비율이 약간 높은 것을 관찰하였다. 이는 앞서 확인한 GO 혼입으로 인해 ITZ 두께 감소 및 표준사 주변 미세 균열 감소 등의 ITZ Morphology 개선이 휨인장 강도 증진에 영향을 미친 것으로 추측된다. 콘크리트의 전단강도에 결정적 영향을 미치는 것을 알려진 ITZ의 특성은 본 연구에서도 동일하게 압축강도보다 휨인장 강도 향상에 더 많은 기여를 한 것으로 보인다(Alexander 1999).

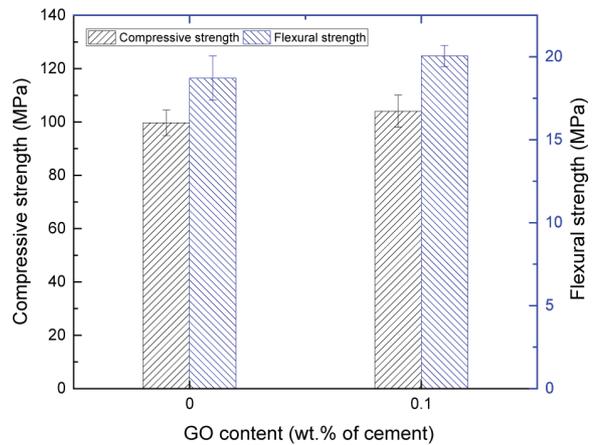


Fig. 8. Compressive strength and flexural strength of high-strength mortar incorporating 0 wt.% and 0.1 wt.% of GO

4. 결론

본 연구에서 GO 혼입을 통해 고강도 시멘트 모르타르의 ITZ 두께 및 공극률 등 특성 변화 여부를 알아보기 위해 미소수화열 분석 및 SEM 이미지 분석을 실시하였다. 본 연구에서 도출한 결과는 다음과 같다.

1. GO 혼입으로 인한 고성능 감수제량이 증가하여 초기 수화 12h 이전 수화 발열량이 큰 폭으로 감소한 후, GO의 시멘트 수화 촉진 효과로 인해 초기 수화 24h 이후 수화 발열량이 역전되는 현상을 관찰할 수 있다.

2. SEM 이미지를 통해 GO 혼입 고강도 시멘트 모르타르 내에서 표준사 주변에 분포한 미수화 시멘트 입자의 크기가 일반 고강도 시멘트 모르타르에 비해 감소한 것을 관찰할 수 있었다. 또한, GO 첨가에 의해 표준사 ITZ를 따라 발생한 미세 균열의 폭과 개수가 감소한 것을 관찰할 수 있었다. SEM-EDS 분석을 통해 계산한 표준사 표면으로부터 떨어진 거리에 따른 Ca/Si 비율을 통해 GO 혼입한 시험체의 ITZ 두께가 감소한 것을 확인하였다.
3. GO 혼입 고강도 시멘트 모르타르의 압축강도 및 휨인장 강도는 혼입하지 않은 시험체에 비해 증가하였다. 또한, 휨인장 강도의 증가량은 압축강도 증가량에 비해 큰 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 도출한 결과를 통해 GO가 고강도 시멘트 모르타르의 강도 발현에 취약한 ITZ 영역과 표준사 주변 미세 균열 감소에 효과가 있으며, 감소한 ITZ의 공극 및 두께가 고강도 시멘트 모르타르의 압축강도 및 휨인장 강도 향상에 기여했을 것으로 판단된다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었음 (과제번호 22NANO-B156177-03).

References

Alexander, M.G. (1999). *Engineering and Transport Properties of the Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites*, **20**, Rilem Publications.

Amini, K., Amiri, S.S., Ghasemi, A., Mirvalad, S., Korayem, A. H. (2021). Evaluation of the dispersion of metakaolin-graphene oxide hybrid in water and cement pore solution: can metakaolin really improve the dispersion of graphene oxide in the calcium-rich environment of hydrating cement matrix?, *RSC Advances*, **11(30)**, 18623–18636.

ASTM C (2016). 109/C 109M-02. Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in, or (50-mm) Cube Specimens), *Annual Book of ASTM Standards*, 4.

ASTM C (2018). 348/C 348M-18, Standard Test Method for Flexural

Strength of Hydraulic-Cement Mortars, West Conshohocken, PA, Bullard, J.W., Jennings, H.M., Livingston, R.A., Nonat, A., Scherer, G.W., Schweitzer, J.S., Scrivener, K.L., Thomas, J.J. (2011). Mechanisms of cement hydration, *Cement and Concrete Research*, **41(12)**, 1208–1223.

Chen, Y., Li, X., Dong, B., Du, H., Yan, R., Wang, L. (2022). High-temperature properties of cement paste with graphene oxide agglomerates, *Construction and Building Materials*, **320**, 126286.

Duan, P., Shui, Z., Chen, W., Shen, C. (2013). Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete, *Construction and Building Materials*, **44**, 1–6.

Gao, Y., De Schutter, G., Ye, G., Huang, H., Tan, Z., Wu, K. (2013). Porosity characterization of ITZ in cementitious composites: concentric expansion and overflow criterion, *Construction and Building Materials*, **38**, 1051–1057.

Gao, Y., Zhu, X., Corr, D.J., Konsta-Gdoutos, M.S., Shah, S.P. (2019). Characterization of the interfacial transition zone of CNF-reinforced cementitious composites, *Cement and Concrete Composites*, **99**, 130–139.

Karpova, E., Skripkiūnas, G., Barauskas, I., Barauskienė, I., Hodul, J. (2021). Influence of carbon nanotubes and polycarboxylate superplasticiser on the Portland cement hydration process, *Construction and Building Materials*, **304**, 124648.

Li, X., Lu, Z., Chuah, S., Li, W., Liu, Y., Duan, W.H., Li, Z. (2017). Effects of graphene oxide aggregates on hydration degree, sorptivity, and tensile splitting strength of cement paste, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **100**, 1–8.

Li, Y., Li, Y., Wang, R. (2019). Quantitative evaluation of elastic modulus of concrete with nanoindentation and homogenization method, *Construction and Building Materials*, **212**, 295–303.

Meng, S., Ouyang, X., Fu, J., Niu, Y., Ma, Y. (2021). The role of graphene/graphene oxide in cement hydration, *Nanotechnology Reviews*, **10(1)**, 768–778.

Nguyen, H.D., Zhang, Q., Sagoe-Crentsil, K., Duan, W. (2021). Graphene oxide-coated sand for improving performance of cement composites, *Cement and Concrete Composites*, **124**, 104279.

Sharma, S., Kothiyal, N.C. (2015). Influence of graphene oxide as dispersed phase in cement mortar matrix in defining the crystal patterns of cement hydrates and its effect on mechanical, microstructural and crystallization properties, *RSC Advances*,

5(65), 52642–52657.

Sikora, P., Abd Elrahman, M., Stephan, D. (2018). The influence of nanomaterials on the thermal resistance of cement-based composites—a review, *Nanomaterials*, **8(7)**, 465.

Wong, H.S., Head, M.K., Buenfeld, N.R. (2006). Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images, *Cement and Concrete Research*, **36(6)**, 1083–1090.

Xuan, D.X., Shui, Z.H., Wu, S.P. (2009). Influence of silica fume on the interfacial bond between aggregate and matrix in near-surface layer of concrete, *Construction and Building Materials*, **23(7)**, 2631–2635.

Yan, X., Zheng, D., Yang, H., Cui, H., Monasterio, M., Lo, Y. (2020).

Study of optimizing graphene oxide dispersion and properties of the resulting cement mortars, *Construction and Building Materials*, **257**, 119477.

Yu, L., Bai, S., Guan, X. (2022). Graphene oxide-silica nanocomposites reinforced mortars: Mechanical properties, permeability and microstructure, *Construction and Building Materials*, **344**, 128290.

Zhao, L., Guo, X., Liu, Y., Ge, C., Guo, L., Shu, X., Liu, J. (2017). Synergistic effects of silica nanoparticles/polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide on mechanical behavior and hydration process of cement composites, *RSC Advances*, **7(27)**, 16688–16702.

그래핀 옥사이드 혼입 고강도 시멘트 모르타르의 Interfacial Transition Zone (ITZ) 특성에 관한 연구

최근 취성재료인 콘크리트의 강도 발현에 가장 불리하게 작용하는 영역인 골재와 시멘트 복합체 사이 Interfacial transition zone (ITZ) 성능 개선을 위해 나노 실리카, 탄소나노튜브, 그래핀 옥사이드(GO) 등 나노물질을 활용한 방안이 제시되고 있다. 나노물질 중에서 우수한 분산성을 가진 GO는 ITZ 영역에 높은 비율로 존재하는 Ca^{2+} 과 화학적 결합을 형성하여 일반강도 콘크리트 내 ITZ 성능 개선에 효과적인 것으로 보고되었다. 본 연구에서 미소수화열 분석 및 Scanning electron microscope 이미지 분석 기법을 활용하여 도출한 GO 혼입에 따른 수화 발열량 변화와 ITZ의 두께 변화 및 표준사 주변 공극 분포 변화를 통해 GO가 고강도 시멘트 모르타르 내 ITZ 특성에 미치는 영향을 조사하였다.