



## 그래핀 옥사이드, 기능성 탄소 나노 튜브, 나노 실리카 혼입 비율이 시멘트 경화체의 역학적 성능에 미치는 영향

김경률<sup>1)</sup> · 서형원<sup>1)</sup> · 조성민<sup>1)</sup> · 배백일<sup>2)</sup> · 배성철<sup>3)\*</sup>

<sup>1)</sup>한양대학교 건축공학과 대학원생 <sup>2)</sup>한양사이버대학교 디지털건축도시공학과 조교수 <sup>3)</sup>한양대학교 건축공학부 부교수

## Effect of the Mixing Ratio of Graphene Oxide, Functionalized Carbon Nanotube, and Nano-Silica on the Mechanical Performance of Cement Paste

Gyeong-Ryul Kim,<sup>1)</sup> Heong-Won Suh,<sup>1)</sup> Seong-Min Cho,<sup>1)</sup> Baek-Il Bae,<sup>2)</sup> and Sung-Chul Bae<sup>3)\*</sup>

<sup>1)</sup>Graduate Student, Department of Architectural Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Rep. of Korea

<sup>2)</sup>Assistant Professor, Department of Digital Architecture & Urban Engineering, Hanyang Cyber University, Seoul 04763, Rep. of Korea

<sup>3)</sup>Associate Professor, Department of Architectural Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Rep. of Korea

**ABSTRACT** This research investigated the optimal ratio of graphene oxide (GO), functionalized carbon nanotube (f-CNT), and nanosilica (NS) for reinforcing cement paste. The dispersity of the ultrasonicated nanomaterials mixed with Ca(OH)<sub>2</sub> solution was measured to assess the dispersion properties of the mixed nanomaterials in cement paste. Furthermore, the compositions of the cement hydrates and the compressive strength of the nanomaterial-reinforced cement pastes with various mixing ratios were evaluated in order to probe which mixing ratio of the three nanomaterials successfully strengthened the cement paste. In addition, the correlation between the dispersity of the nanomaterials and the compressive strength of the nanomaterial-reinforced cement paste was investigated. The triple-hybrid reinforced cement paste with an optimal ratio of 0.04 g of GO, 0.01 g of f-CNT, and 1 g of NS presented an improved compressive strength compared with single- and hybrid-nanomaterial—reinforced cement paste owing to the excellent dispersity of nanomaterials.

**Keywords** : graphene oxide, functionalized carbon nanotube, nano-silica, dispersity, compressive strength

### 1. 서 론

콘크리트는 각종 구조물에 쓰이는 건설재료로써, 구조적 안정성과 기계적 성능을 향상시키기 위해서 콘크리트에 철근을 배근하거나, 섬유를 혼입하여 사용하게 된다(Mohammadi et al. 2008; Zhang et al. 2020). 이는 콘크리트의 균열 발생 이후에도 재료의 안정성을 확보하는데 목적이 있다. 반면, 나노 소재를 이용하여 콘크리트 또는 시멘트 경화체를 보강하는 경우에는 수화 반응에서부터 영향을 끼쳐 강도를 증진시킬 뿐만 아니라, 미세 구조에서의 가교 작용(bridging effect)을 통하여 나노 크기의 균열부터 방지할 수 있기 때문에 시멘트 기반 건설 재료 보강법으로써 주목을 받고 있다(Di Maida et al. 2018; Ghazizadeh et al. 2018; Koirala et al. 2021; Liu et al. 2021).

현재 나노 소재 혼입에 관한 연구의 경우, 시멘트 경화체와 모르타르 단위에서 대부분 이루어지고 있으며, 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)(Ghazizadeh et al. 2018), 탄소 나노 튜브(carbon nanotube, CNT)(Koirala et al. 2021), 나노 실리카(nano-silica, NS)(Di Maida et al. 2018)가 대표적인 나노 소재로써 활용 가능성이 검토되어왔다. GO는 넓은 판상 형태의 탄소 기반 나노 소재로, 높은 강도를 지니고 있을 뿐만 아니라 기능을 다량 포함하고 있어 시멘트 수화물의 핵생성을 위한 위치를 제공하여 수화물의 생성을 촉진시킬 수 있어 시멘트 기반 재료의 강화 소재로 주목받고 있다.

CNT의 경우, 긴 튜브 형태의 탄소 기반 나노 소재로, 시멘트 수화물들의 가교 역할을 수행하여 시멘트 기반 재료의 강도를 증진시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 특히 이는 인장 강도의 증진에 더 효과적이며, 기능이 포함된 탄소 나노 튜브(functionalized CNT, f-CNT)의 경우, 시멘트 수화물들과 더욱 강한 결합을 형성하면서 효과적으로 강도 증진을 가져올 수 있다(Şimşek 2020; Youn et al. 2020).

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

Received September 27, 2022, Revised October 05, 2022,

Accepted October 05, 2022

©2023 by Korea Concrete Institute

NS는 실리카 기반 나노 소재로, 일반 실리카 흙보다 작은 크기의 소재로 시멘트 경화체 내에서 응결핵 역할을 하며 시멘트 수화물 생성을 촉진하고 활발한 포졸란 반응(pozzolanic reaction)을 통해 추가적인 칼슘 실리케이트 수화물(calcium silicate hydrate, C-S-H)을 생성하여 더 밀한 구조를 형성할 수 있도록 한다(Youm and Hong 2022).

GO, f-CNT, NS 중 두 종류의 나노 소재를 동시에 혼입하여 두 나노 소재 간 협력 작용(synergistic effect)에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있으며(Liu et al. 2018; El-Feky et al. 2019; Du et al. 2020), 세 종류의 나노 소재를 시멘트 경화체에 동시에 혼입시키는 연구 또한 최근 이루어지고 있으나(Kim et al. 2022), GO, f-CNT, NS의 단일, 이중, 삼중 나노 소재를 다양한 비율로 동일한 조건에서 실험하여 상호 협력 효과를 정량적으로 비교한 연구는 여전히 부족하다.

따라서 본 연구에서는 다양한 나노 소재 혼입 비율을 사용하여 시멘트 경화체를 제작하였으며, 주요 혼입 비율의 분산도와 수화도를 측정하여 비율에 따른 차이와 각 특성의 연관성에 대하여 분석을 실시하였다. 이를 위해 단일, 이중, 삼중 나노 소재 비율을 선정 후 시멘트 경화체에 혼입하여 압축 강도를 측정하였다. 이후 최적 비율로 판단되는 구간의 나노 소재 비율 별 분산도 측정에 자외-가시선 분광분석법(ultraviolet-visible spectrophotometer, UV-vis), 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)이 사용되었으며, 수화도를 측정하기 위해서 X-선 회절 분석법(X-ray diffraction, XRD)과 푸리에 변환 적외선 분광기(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)를 통해 실험을 수행하였다.

## 2. 재료 및 실험 방법

### 2.1 사용 재료 및 시험체 제작

#### 2.1.1 사용 재료

나노 소재로는 GO(순도: >98%, 두께: ~1 nm, 지름: 0.2~10  $\mu\text{m}$ , 층 개수: 1~2), f-CNT(-COOH: >2 wt.%, 순도: >95 wt.%, 탄소 함유량: >97 wt.%, 외부 직경: 10~20 nm, 내부 직경: 5~15 nm, 길이: 10~30  $\mu\text{m}$ ), NS(90~120 nm)를 사용하였다. 시멘트 경화체는 S사의 시멘트와 증류수를 0.4의 물시멘트비(W/C)로 혼합하여 제작하였다.

#### 2.1.2 나노 소재 혼입 비율

본 실험에서는 GO, f-CNT와 NS 중 두 종류의 나노 소재의 양을 고정시키고 나머지 한 종류의 양을 변화시키며 그에 따른 영향을 평가하는 방식으로 진행하였으며, 비교군으로서 단일 나노 소재로 보강된 시멘트 경화체를 제작하였다. 상세한 나노 소재 배합 비율은 Table 1에 나타내었다.

#### 2.1.3 시멘트 경화체 제작

시멘트 경화체 시편은  $5 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$  크기의 몰드를 사용하여 제작하였으며, 모든 나노 소재들은 Table 1의 배합비에

**Table 1** Mix proportions of the nanomaterial-reinforced cement paste

| Sample   | wt.% of cement |       |     | g      | ml    |
|----------|----------------|-------|-----|--------|-------|
|          | GO             | f-CNT | NS  | Cement | Water |
| OPC      | 0              | 0     | 0   | 100    | 40    |
| G0C1N1   | 0              | 0.01  | 1.0 | 100    | 40    |
| G2C1N1   | 0.02           | 0.01  | 1.0 | 100    | 40    |
| G4C1N1   | 0.04           | 0.01  | 1.0 | 100    | 40    |
| G6C1N1   | 0.06           | 0.01  | 1.0 | 100    | 40    |
| G4C0N1   | 0.04           | 0     | 1.0 | 100    | 40    |
| G4C2N1   | 0.04           | 0.02  | 1.0 | 100    | 40    |
| G4C3N1   | 0.04           | 0.03  | 1.0 | 100    | 40    |
| G4C1N0   | 0.04           | 0.01  | 0   | 100    | 40    |
| G4C1N0.5 | 0.04           | 0.01  | 0.5 | 100    | 40    |
| G4C1N1.5 | 0.04           | 0.01  | 1.5 | 100    | 40    |
| G2C0N1   | 0.02           | 0     | 1.0 | 100    | 40    |
| G2C2N1   | 0.02           | 0.02  | 1.0 | 100    | 40    |
| G2C3N1   | 0.02           | 0.03  | 1.0 | 100    | 40    |
| G2C1N0   | 0.02           | 0.01  | 0   | 100    | 40    |
| G2C1N0.5 | 0.02           | 0.01  | 0.5 | 100    | 40    |
| G2C1N1.5 | 0.02           | 0.01  | 1.5 | 100    | 40    |
| G2       | 0.02           | 0     | 0   | 100    | 40    |
| G4       | 0.04           | 0     | 0   | 100    | 40    |
| G6       | 0.06           | 0     | 0   | 100    | 40    |
| C1       | 0              | 0.01  | 0   | 100    | 40    |
| N1       | 0              | 0     | 1.0 | 100    | 40    |

따라 40 ml의 물에 투입 후 초음파유화기(ultrasonicator)를 사용하여 15분 간 분산을 진행한 후 시멘트와 혼합하였다. 나노 소재의 영향을 직접적으로 실험하기 위하여 타설 과정에서 나노 물질 혼입 시멘트 경화체에 큰 영향을 미칠 수 있는 고성능 감수제와 같은 혼화제(Birenboim et al. 2019)는 사용되지 않았다. 타설 24시간 후, 경화체를 몰드에서 분리하여 25 °C, 65 RH% 조건에서 1, 3, 7, 28일 동안 양생하였다.

### 2.2 실험 방법

#### 2.2.1 압축 강도

압축 강도는 microtest machine(Deben)(Fig. 1)을 활용하여 측정하였다. 가압 속도는 0.02 mm/min으로 설정하였고 시편은 1, 3, 7, 28일 동안 양생한 경화체를 활용하였다(Her et al. 2020).

#### 2.2.2 분산도 측정

나노 소재의 분산도는 UV-vis(Genesys 180, Thermo Fisher Scientific)와 TEM(TEM-2100F, JEOL)을 통하여 평가하였다. UV-vis 실험은 분산된 나노 소재를 각각 H<sub>2</sub>O와 Ca(OH)<sub>2</sub> 포

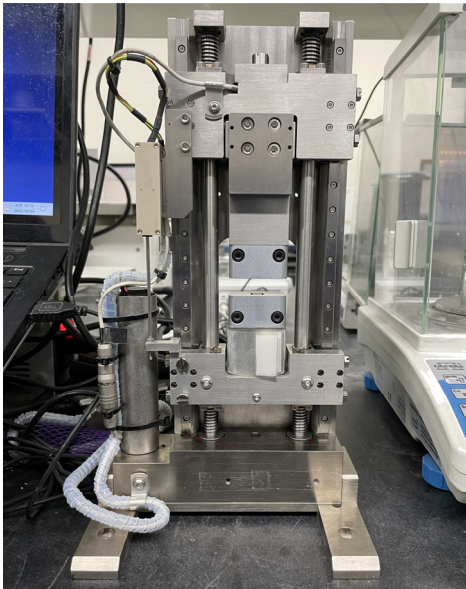


Fig. 1 Compressive strength test machine

화 용액으로 희석시켜 190~1,100 nm 범위의 빛을 조사하여 측정하였으며, 측정을 위한 Background는 H<sub>2</sub>O를 사용하였다. 나노 소재의 분산도가 증진될수록, 흡수 및 산란을 잘 일으키기 때문에 투과도는 감소하고 흡광도는 증가하게 되며, 분산도에 따라 물질 고유의 흡수 피크의 최대값이 달라지게 된다. 따라서 본 연구에서는 UV-vis 피크의 최대값을 통해 시편들의 분산도를 비교 분석하였다.

### 2.2.3 수화물 분석

수화도는 XRD(D-2 phaser, Bruker), FT-IR(Nicolet IS50, Thermo Fisher Scientific)을 통하여 분석하였다. XRD 결과값은 정량적 분석을 위하여 리트벨트 분석(Rietveld refinement)(Walenta and Füllmann 2004)을 활용하였다. XRD와 FT-IR 측정 전 모든 시료는 75 μm 체를 사용하여 입도를 조절하였으며, 동일한 실험 조건으로 측정을 진행하였다. 리트벨트 분석의 비정질한 수화물의 경우, PONKCS(partial or no known crystal structures)(Scarlett and Madsen 2006; Bergold et al. 2013)를 활용하여 분석을 진행하였다.

## 3. 실험 결과 및 분석

### 3.1 압축 강도

#### 3.1.1 단일 나노 소재

단일 나노 소재를 사용한 시멘트 경화체의 압축 강도는 Fig. 2에 나타내었다. 모든 단일 나노 소재 혼입 시멘트 경화체는 양생 28일차에서 OPC 경화체보다 낮은 값을 보여주었으며, 특히 f-CNT를 활용한 C1 경화체에서 다른 나노 소재를 혼입한 경화체보다 낮은 압축 강도가 측정되었다. 또한 GO의 단일 혼입 시, 혼입량을 늘릴수록 압축강도는 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 혼화제의 부재로 인하여 시멘트 혼합

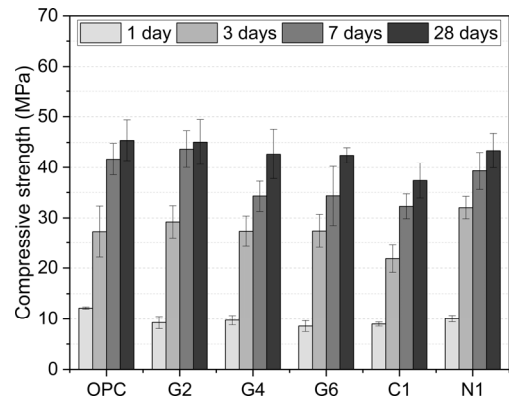
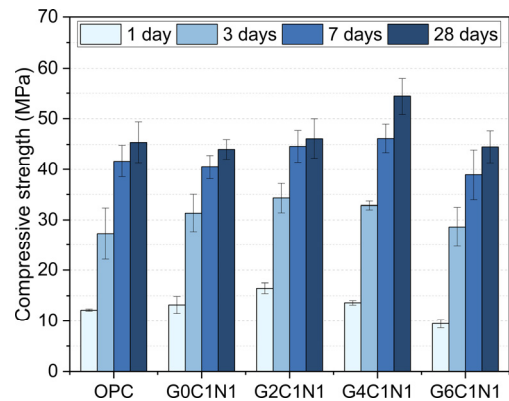


Fig. 2 Compressive strength of single nanomaterial-incorporated cement paste

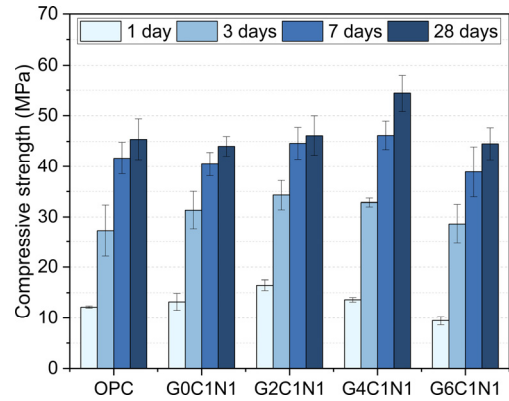
과정에서 나오는 Ca<sup>2+</sup> 이온에 의해 발생한 뭉침 현상(aggregation)이 수화를 방해하거나 응력 집중(stress concentration)을 발생시키며 나타난 것으로 판단된다(Chen et al. 2016; Lin et al. 2020).

#### 3.1.2 GO 혼입량에 따른 압축 강도 변화

이중 및 삼중 나노 소재 혼입 시멘트 경화체 중 GO의 혼입량을 변화시키며 압축 강도를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 f-CNT와 NS의 양을 각각 0.01 wt.%와 1.0



(a) 0.01 wt.% of f-CNT and 1.0 wt.% of NS



(b) 0 wt.% of f-CNT and 1.0 wt.% of NS

Fig. 3 Compressive strength of hybrid and triple-hybrid nanomaterial-incorporated cement paste with varying GO compositions

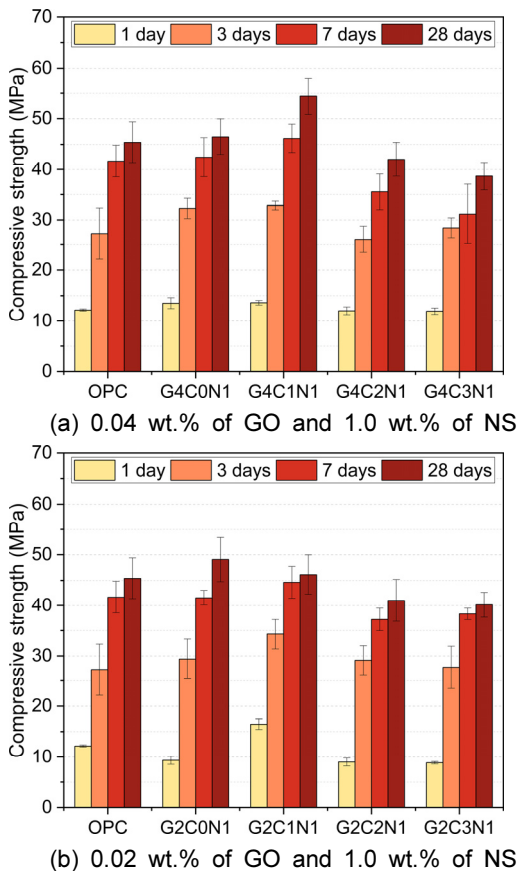
wt.%로 고정시켰을 때의 압축 강도 값을, Fig. 3(b)는 GO/NS 이중으로 NS를 1.0 wt.%로 고정시켰을 때의 압축 강도 값을 보여준다.

삼중 소재 및 이중 소재를 보강한 경우, G4C1N1 및 G2C0N1 경화체가 각각 가장 높은 압축 강도를 발현하였다. GO가 0.02 wt.%일 때 압축 강도가 가장 높게 측정된 단일, 이중 소재 보강 시멘트 경화체와 달리 삼중 소재의 경우 GO의 혼입량이 0.04 wt.%로 증가하였을 때 큰 강도의 증진이 발생하였는데, 이와 같은 현상은 f-CNT가 GO와 결합을 형성하면서 GO가 뭉치는 것을 방지하여 GO가 경화체 내에서 넓은 시트 형태를 유지하며 분산이 잘 되도록 도와주고, GO 또한 f-CNT가 뭉치지 않도록 하는 협력 작용으로 발생하였기 때문으로 추정된다(Du et al. 2020).

또한, G4C1N1과 G2C0N1보다 GO가 더 혼입된 경화체에서 압축 강도의 감소가 관찰되었다. 이는 단일 나노 소재 혼입 시멘트에서도 관찰된 현상으로, 협력 작용을 할 수 있는 GO의 양보다 과한 양의 GO가 혼입되어 유동성 감소, 수화 방해, 응력 집중으로 인하여 강도가 감소한 것으로 판단된다(Kim et al. 2022).

### 3.1.3 f-CNT 혼입량에 따른 압축 강도 변화

Fig. 4는 f-CNT 혼입량의 변화에 따른 나타나는 이중 및 삼



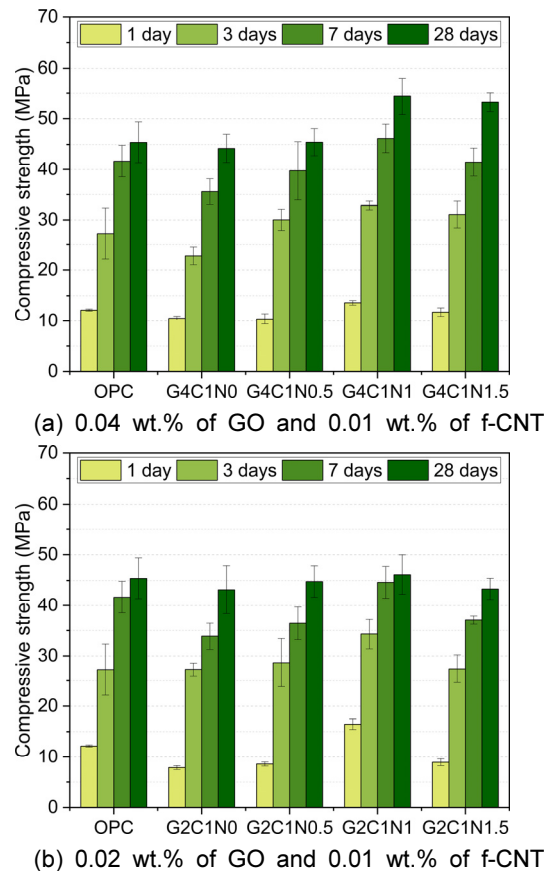
**Fig. 4** Compressive strength of hybrid and triple-hybrid nanomaterial-incorporated cement paste with varying f-CNT compositions

중 나노 소재 혼입 시멘트 경화체의 압축 강도 결과를 나타내었다. Fig. 4(a)와 4(b)에서 모두 f-CNT를 0.01 wt.% 이상 혼입한 경우 f-CNT의 양이 증가할수록 강도가 감소하는 경향이 관찰되었다.

f-CNT의 경우, 넓은 판상 형태를 지니고 있는 GO에 비해서는 약한 수화물 핵 생성 효과를 지니고 있어 시멘트 경화체의 강도 증진을 위해서는 효과적인 가교 작용(Chen et al. 2016)이 필수적이다. 하지만 본 연구와 같이 고성능 감수제(superplasticizer)와 같은 화학 혼화제가 사용되지 않은 경우 시멘트 수화물과 결합을 형성을 위한 f-CNT의 기능기가 시멘트 혼합 과정에서 용출된  $Ca^{2+}$  이온을 포함한 여러 알칼리성 이온으로 인하여 f-CNT를 뭉치게 만들어 가교 작용이 제대로 발현되지 못할 뿐만 아니라 뭉친 f-CNT 덩어리에 응력이 집중되어 강도가 감소한 것으로 판단된다(Du et al. 2020). 반면, G4C1N1 경화체의 경우, f-CNT가 GO와 적절한 협력 작용을 하여 혼화제가 사용되지 않았음에도 불구하고 가장 높은 강도를 발현하는 것으로 나타났다.

### 3.1.4 NS 혼입량에 따른 압축 강도 변화

Fig. 5(a)는 GO를 0.04 wt.%, f-CNT를 0.01 wt.%로 고정하고 NS를 0.5 wt.% 간격으로 증가시키며 압축 강도의 변화를 평가하였다. G4C1N1의 압축 강도가 가장 높았으며, G4C1N1.5



**Fig. 5** Compressive strength of hybrid and triple-hybrid nanomaterial-incorporated cement paste with varying NS compositions



에서 약간의 강도 감소가 관찰되었다. 이로부터 GO와 f-CNT 각각 0.04 및 0.01 wt.%가 혼입되었을 때, 최적의 협력작용은 NS가 1.0 wt.% 투입되었을 때 나타나는 것을 확인하였다. f-CNT와 같이 NS도 GO와 결합을 형성하는데, 이와 같은 결합들이 분산도의 증진을 가져오면서 강도의 증진으로 이어질 수 있다(Liu et al. 2018). 반면, NS가 1.5 wt.% 혼입될 경우, 결합을 형성할 수 있는 GO가 부족하여 잔여된 NS가 뭉치게 되고, 이로 인하여 강도가 감소한 것으로 추정된다(Kong et al. 2012).

Fig. 5(b)는 GO를 0.02 wt.%, f-CNT를 0.01 wt.%로 고정하고 NS를 0.5 wt.% 간격으로 증가시키며 압축 강도의 변화를 조사하였으며, GO를 0.04 wt.%로 고정시켰을 때와는 다르게 강도의 큰 증진은 관찰되지 않았다. 이와 같은 결과로부터 NS와의 효과적인 협력작용을 위해서는 0.04 wt.% 이상의 GO가 필요한 것으로 판단된다.

### 3.2 분산도

#### 3.2.1 UV-vis

나노 소재의 분산도를 측정하기 위하여 나노 소재를 H<sub>2</sub>O 및 Ca(OH)<sub>2</sub> 포화 용액 50 ml에 각각 1 g을 투입하여 측정하였고 흡광도 최대값을 Fig. 6에 나타내었다. Ca(OH)<sub>2</sub> 포화 용액은 시멘트 혼합 과정과 유사한 환경에서 나노 물질의 분산도를 관찰하기 위하여 Zhao et al.(2020)의 문헌을 참고하여 Ca<sup>2+</sup> 농도 22 mM이 되도록 제작하였다.

H<sub>2</sub>O 환경에서 흡광도는 대부분 나노 물질의 양이 증가할수록 증가하는 모습을 보여주었는데, 이는 분산도의 증진에 의한 것으로도 볼 수 있지만, GO와 f-CNT는 불순물이 없는 H<sub>2</sub>O 환경에서 매우 뛰어난 분산 능력을 지니고 있기 때문에 단순한 농도의 증가로 인한 증진 효과로도 볼 수 있다. 반면, Ca(OH)<sub>2</sub> 포화 용액에서의 흡광도는 나노 물질의 양과 비례하지 않는 모습을 보여주었는데, 이는 GO와 f-CNT의 기능이 Ca<sup>2+</sup> 이온으로 인하여 뭉치게 되면서 특정 지점에서 감소하기 때문인 것으로 보인다(Chuah et al. 2018). 특히 GO는 많은 기능을 포함하고 있어 H<sub>2</sub>O 환경에서 뛰어난 분산 능력을 지닌 만큼 Ca<sup>2+</sup> 이온에 의해 뭉치는 현상이 크기 때문에 (Zhao et al. 2018) GO를 변수로 하여 측정한 Fig. 6(a)에서 나노 물질의 양에 따른 흡광도의 차이가 극명하게 나타나는 것이 확인되었다(Kim et al. 2022).

Fig. 6(a)~6(c)의 Ca(OH)<sub>2</sub> 포화 용액 결과값 중 G4C1N1 용액에서 가장 높은 흡광도가 측정되었는데, 이는 적절한 양의 GO가 f-CNT와 NS와 결합하며 Ca<sup>2+</sup> 이온의 영향을 최소화하여 분산 능력이 향상된 것으로 판단된다(Du et al. 2020).

Fig. 7은 모든 시험체의 Ca(OH)<sub>2</sub> 포화 용액에서 나노 소재의 분산도와 나노 소재 보강 시멘트 경화체의 28일차 압축 강도를 나타내었는데, 이는 나노 소재의 분산도가 시멘트 경화체의 압축 강도와 밀접한 연관성이 있음을 보여준다.

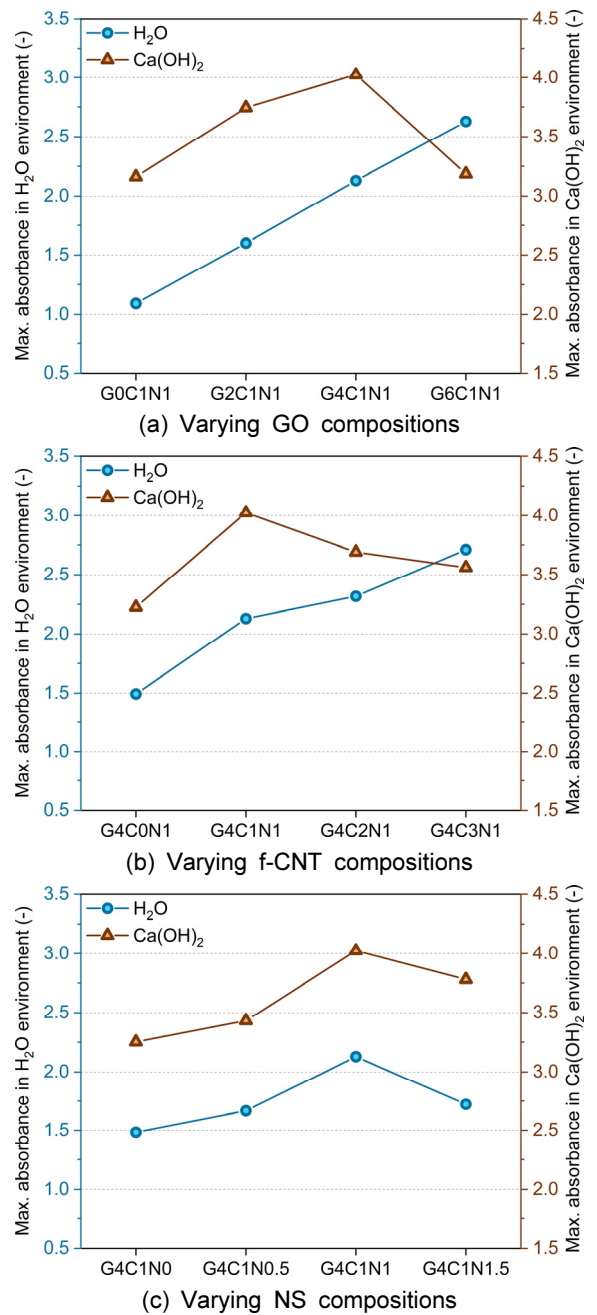


Fig. 6 Maximum absorbance value of UV-vis results of mixed nanomaterials

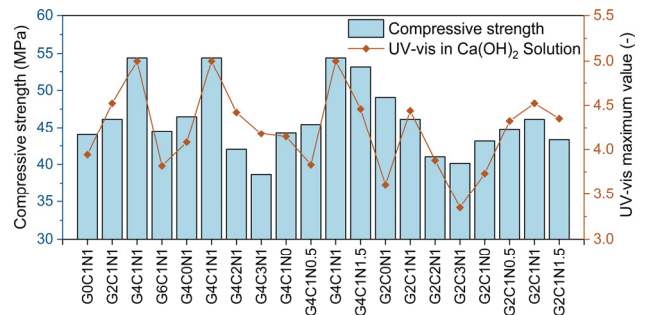
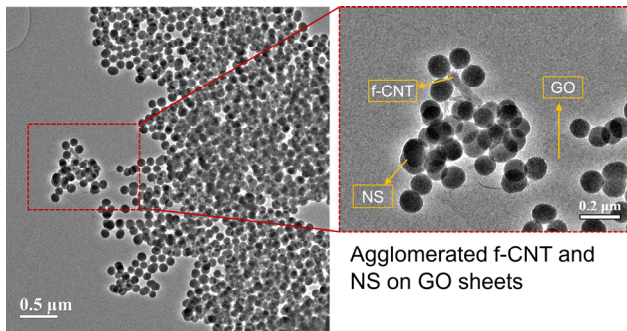


Fig. 7 Correlation between the compressive strength of nanomaterial-incorporated cement pastes hydrated for 28 days and UV-vis maximum absorbance value experiment with Ca(OH)<sub>2</sub> solution

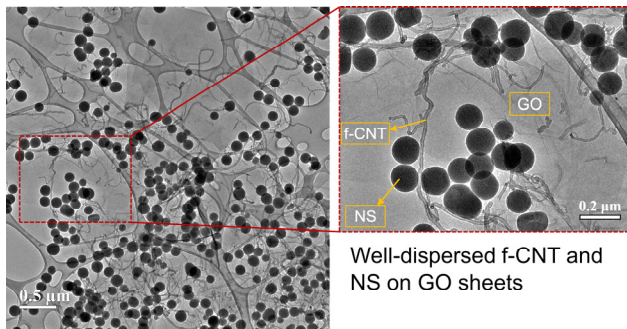
### 3.2.2 TEM

삼중 나노 소재를 분산시킨 후 나노 소재 간 결합 및 분산 형상은 TEM 이미지를 통하여 관찰하였다(Fig. 8). 분산된 G2C1N1의 TEM 이미지에서는(Fig. 8(a)) GO 시트 위에 NS가 과하게 뭉쳐 있는 형상이 관찰되었다. 이러한 뭉침 현상으로 인하여 포졸란 반응이 효율적으로 이루어지지 못하였고(Kong et al. 2012), 이는 G2C1N1의 양생 7일차에서 28일차 사이의 낮은 압축 강도 증진율로 이어진 것으로 판단된다(Fig. 3(a)).

반면, Fig. 8(b)의 G4C1N1의 형상은 GO 위에 f-CNT와 NS가 적절히 분산된 모습을 보여주었는데, 이로 인하여 효율적인 f-CNT의 가교 작용과 NS의 포졸란 반응이 발생하였고,

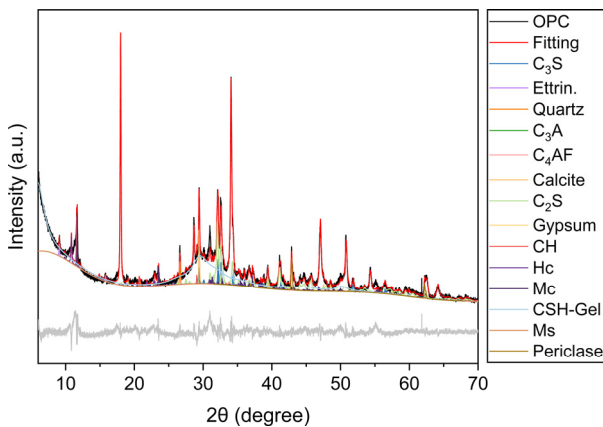


(a) G2C1N1



(b) G4C1N1

**Fig. 8** TEM Transmission electron microscope images of the triple-hybrid nanomaterials



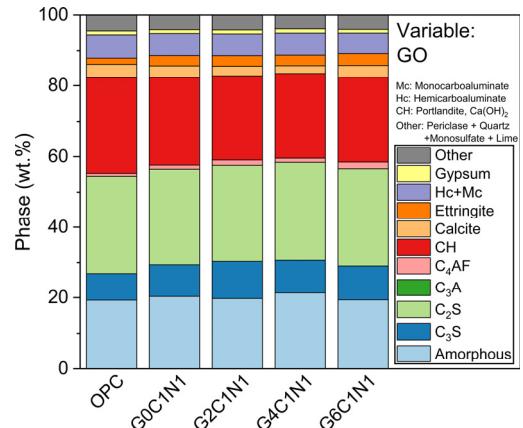
**Fig. 9** Example of Rietveld refinement shown with ordinary Portland cement X-ray diffraction results

시멘트 경화체의 큰 강도 증진으로 이어진 것으로 추정된다(Fig. 3(a)).

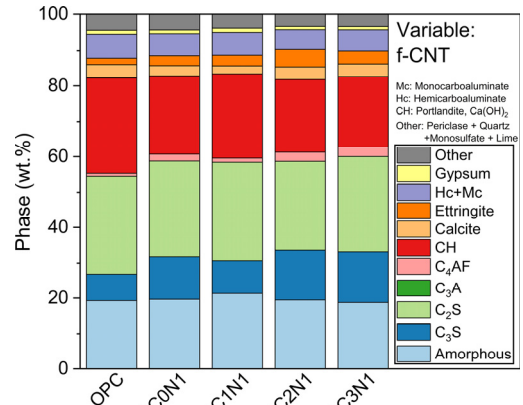
### 3.3 수화물 분석

#### 3.3.1 XRD

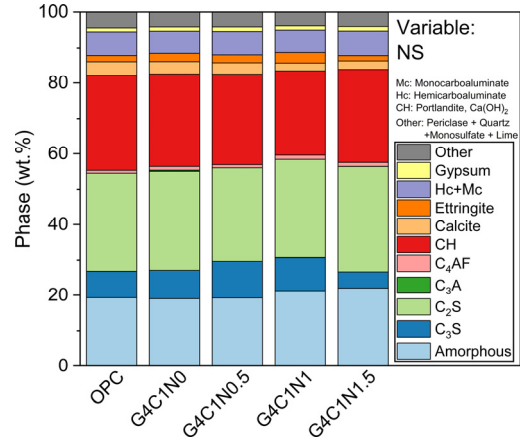
수화물 분석을 위해 XRD 결과 값을 리트벨트 분석을 통하여 정량화하였으며(Scrivener et al. 2004), 그 중 OPC를 리트벨트 분석 피팅(fitting)한 예시를 Fig. 9에 나타내었다. 정량화한 결과값 중 가장 우세한 압축 강도를 나타낸 G4C1N1과



(a) Varying GO compositions



(b) Varying f-CNT compositions



(c) Varying NS compositions

**Fig. 10** Rietveld refinement results presented in wt.%.

유사한 나노 물질 혼합 비율을 가진 경화체들을 비교 분석하여 Fig. 10에 나타내었다.

GO의 혼입량 변화에 따른 수화물과 클링커 상을 정량화한 결과(Fig. 10(a)), G4C1N1에서 가장 많은 양의 비정질 상(amorphous phase)가 관찰되었다. 비정질 상의 대부분은 시멘트의 강도 발현에 가장 큰 영향을 미치는 C-S-H가 차지하고 있기 때문에(Scrivener et al. 2004) 이는 G4C1N1의 가장 높은 강도 발현(Fig. 3(a))을 뒷받침한다. 또한 NS를 포함하는 모든 시멘트 경화체에서 OPC보다 낮은 양의 수산화칼슘(portlandite, CH)이 관찰되었는데, 이는 NS의 포졸란 반응이 CH를 소비하였기 때문으로 판단된다. 수화물의 생성량을 비교하였을 때, G4C1N1이 G2C1N1에 비하여 CH가 0.15 wt.%, C-S-H는 1.58 wt.% 증가하였다. 이는 TEM 사진(Fig. 8)에서도 보인 분산도 차이로 인하여 G4C1N1의 나노 소재들이 시멘트 수화물의 핵생성 작용을 효율적으로 수행할 수 있어 더 많은 양의 C3S가 소비되었고, 이로 인하여 CH가 더 많이 생성됨과 동시에 더 활발한 포졸란 반응을 하였기 때문에 C-S-H 생성량에서 더 큰 차이가 발생한 것으로 판단된다. 이후 더 많은 양의 GO를 포함하는 G6C1N1의 경우, G4C1N1와 비교하여 C3S의 소비량이 감소하였지만 CH의 양이 거의 동일한 수준을 보여주었고, C-S-H의 양이 감소한 것을 확인하였다. 이는 CH를 소비하여 C-S-H를 생성하는 NS의 포졸란 반응이 낮아진 분산도(Fig. 6(a))로 인하여 제대로 발현되지 못했음을 알 수 있다.

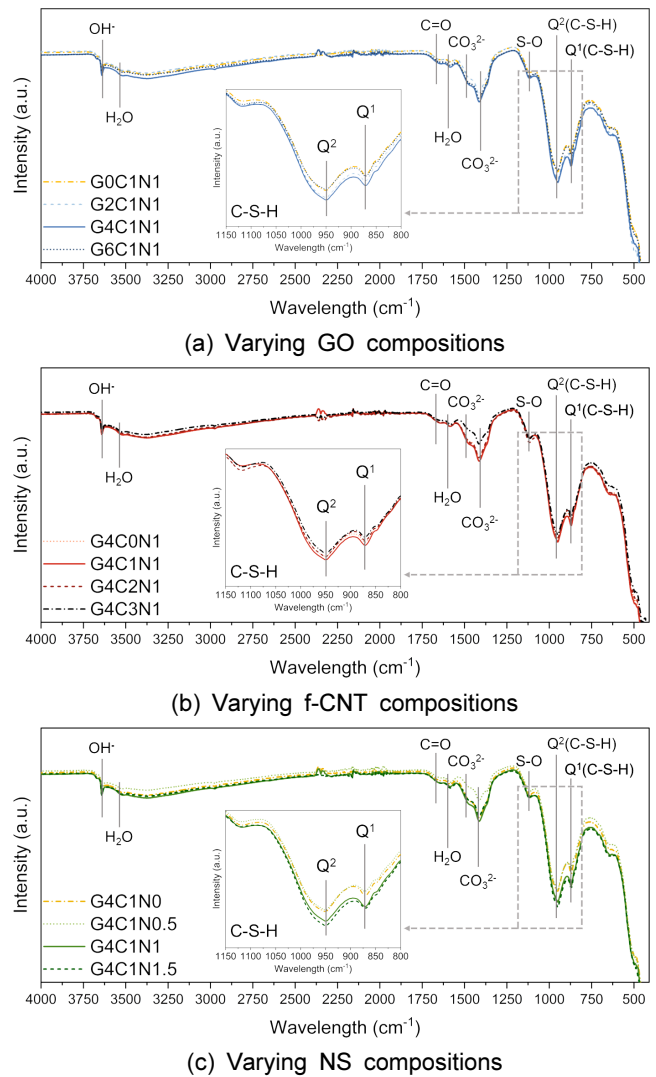
f-CNT의 혼입량을 증가시키며 시멘트의 수화물 생성량의 변화를 관찰한 결과(Fig. 10(b)), G4C1N1보다 f-CNT의 양이 늘어남에 따라 비정질 상이 감소하였으며, CH의 양 또한 감소하였다. 반면, 미수화 클링커 상의 비율이 늘어났는데, 이로부터 f-CNT가 시멘트 수화에 부정적인 영향을 미친 것으로 판단되었으며, 이는 Fig. 4(a)의 압축 강도 경향과 일치하였다.

NS의 혼입량을 변화에 따른 수화물 생성량의 변화를 평가한 결과(Fig. 10(c)), NS의 양이 증가할수록 비정질 상의 양이 증가하는 것으로 확인되었다. 하지만, 비정질 상의 증가량에 비하여 G4C1N1 대비 G4C1N1.5 경화체에서 더 많은 양의 CH가 생성되는 것으로 관찰되었다. 포졸란 반응이 활발하게 일어났다면 소비되어 감소해야 할 CH가 증가한 것을 보았을 때, 필요 이상의 NS가 뭉치며 덩어리를 형성하였고, 이는 추가적인 NS의 포졸란 반응을 방해했을 것으로 추정된다(Kong et al. 2012).

### 3.3.2 FT-IR

Fig. 11은 나노 소재 혼입 시멘트 경화체의 FT-IR 결과를 나타내었다. FT-IR 분석은 Mei et al.(2022)과 Silva et al.(2002)의 분석을 참고하여 진행하였다.

Fig. 11(a)는 GO의 혼입량을 변화시켰을 때 발생한 수화물 생성량 차이를 나타내었다. 리트벨트 분석(Fig. 10(a))과 동일하게 G4C1N1에서 가장 많은 양의 C-S-H가 관찰되었으며, f-CNT의 양을 변화시키며 수화물을 분석한 경우(Fig. 11(b))



**Fig. 11** Fourier transform infrared spectra of the triple-hybrid and hybrid nanomaterial-reinforced cement pastes

에도 G4C1N1에서 가장 큰 C-S-H 피크가 관찰되었다.

반면, NS의 혼입량을 증가에 따라서 평가한 결과(Fig. 11(c)) G4C1N1.5에서 가장 많은 양의 C-S-H가 관찰되었는데, 이는 Fig. 10(c)의 결과를 뒷받침하였다. G4C1N1.5에서 G4C1N1보다 더 많은 C-S-H가 관찰되었음에도 압축 강도가 낮게 측정된 것은 추가적인 NS가 덩어리를 형성하면서 경화체 내 불균형한 구조를 형성하면서 압축 강도가 감소하였기 때문으로 판단된다(Kong et al. 2012).

## 4. 결 론

본 연구에서는 GO, f-CNT, NS 삼중 나노 소재를 시멘트 경화체에 혼입시켰을 때, 최적의 협력 작용을 이끌어낼 수 있는 최적 혼입 비율을 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 혼화제를 투입하지 않고 나노 소재를 단일로 시멘트 경화체에 혼입시켰을 경우, 나노 소재를 혼입시키지 않은 경화체에 비해 낮은 압축 강도를 발현하였다.

- 2) GO는 f-CNT, NS와 결합을 형성하며, 혼입량을 변화함에 따라 압축 강도의 큰 증감이 관찰되었다. GO가 시멘트 대비 0.04 wt.%, f-CNT가 0.01 wt.%, NS가 1.0 wt.%(G4C1N1) 혼입될 때 가장 큰 강도의 증진이 발생하였다. 이와 같은 시멘트 경화체의 강도 증진은 나노소재의 분산도 향상과 이로 인한 수화 및 포졸란 반응 촉진으로 설명될 수 있다.
- 3) f-CNT의 증가는 분산 및 강도 감소를 유발하였으며, 이는 추가적인 f-CNT가 뭉치면서 효율적인 가교 작용이 발휘되지 못함과 동시에 시멘트 경화체 내 응력 집중을 발생시켰기 때문으로 판단된다.
- 4) 최적 비율보다 많은 양의 NS 혼입은 C-S-H 증가로 이어졌으나 시멘트 경화체의 강도는 오히려 약간 감소하였는데, 이는 추가적인 NS가 덩어리를 형성하면서 효과적인 포졸란 반응이 일어나지 못했으며, 시멘트 경화체 내 강도발현에 취약한 부분을 형성하였기 때문으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 연구비 지원(NRF-2020R1A4A1019074)에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

## References

- Bergold, S. T., Goetz-Neunhoffer, F., and Neubauer, J. (2013) Quantitative Analysis of C-S-H in Hydrating Alite Pastes by In-Situ XRD. *Cement and Concrete Research* 53, 119-126.
- Birenboim, M., Nativ, R., Alatawna, A., Buzaglo, M., Schahar, G., Lee, J., Kim, G., Peled, A., and Regev, O. (2019) Reinforcement and Workability Aspects of Graphene-Oxide-Reinforced Cement Nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* 161, 68-76.
- Chen, Z., Lim, J. L. G., and Yang, E. H. (2016) Ultra High Performance Cement-Based Composites Incorporating Low Dosage of Plasma Synthesized Carbon Nanotubes. *Materials and Design* 108, 479-487.
- Chuah, S., Li, W., Chen, S. J., Sanjayan, J. G., and Duan, W. H. (2018) Investigation on Dispersion of Graphene Oxide in Cement Composite Using Different Surfactant Treatments. *Construction and Building Materials* 161, 519-527.
- Di Maida, P., Sciancalepore, C., Radi, E., and Bondioli, F. (2018) Effects of Nano-Silica Treatment on the Flexural Post Cracking Behaviour of Polypropylene Macro-Synthetic Fibre Reinforced Concrete. *Mechanics Research Communications* 88, 12-18.
- Du, Y., Yang, J., Thomas, B. S., Li, L., Li, H., and Nazar, S. (2020) Hybrid Graphene Oxide/Carbon Nanotubes Reinforced Cement Paste: An Investigation on Hybrid Ratio. *Construction and Building Materials* 261, 119815.
- El-Feky, M. S., El-Khodary, S. A., and Morsy, M. (2019) Optimization of Hybrid Cement Composite with Carbon Nanotubes and Nano Silica Using Response Surface Design. *Egyptian Journal of Chemistry* 62(1), 57-67.
- Ghazizadeh, S., Duffour, P., Skipper, N. T., and Bai, Y. (2018) Understanding the Behaviour of Graphene Oxide in Portland Cement Paste. *Cement and Concrete Research* 111, 169-182.
- Her, S., Suh, H., Park, J., Im, S., and Bae, S. (2020) A Sustainable and Viable Method to Recycle Oyster Shell Waste as an Alternative of Limestone in Limestone Calcined Clay Cement (LC3). *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute* 8(2), 219-226. (In Korean)
- Kim, G., Suh, H., Cho, S., Im, S., Nezhad, E. Z., Seok, S., Choi, C., and Bae, S. (2022) Synergistic Strengthening Mechanism of Portland Cement Paste Reinforced by a Triple Hybrid of Graphene Oxide, Functionalized Carbon Nanotube, and Nano-Silica. *Construction and Building Materials* 352, 129017.
- Koirala, P., van de Werken, N., Lu, H., Baughman, R. H., Ovalle-Robles, R., and Tehrani, M. (2021) Using Ultra-Thin Interlaminar Carbon Nanotube Sheets to Enhance the Mechanical and Electrical Properties of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites. *Composites Part B: Engineering* 216, 108842.
- Kong, D., Du, X., Wei, S., Zhang, H., Yang, Y., and Shah, S. P. (2012) Influence of Nano-Silica Agglomeration on Microstructure and Properties of the Hardened Cement-Based Materials. *Construction and Building Materials* 37, 707-715.
- Lin, J., Shamsaei, E., de Souza, F. B., Sagoe-Crentsil, K., and Duan, W. H. (2020) Dispersion of Graphene Oxide - Silica Nanohybrids in Alkaline Environment for Improving Ordinary Portland Cement Composites. *Cement and Concrete Composites* 106, 103488.
- Liu, H., Yu, Y., Liu, H., Jin, J., and Liu, S. (2018) Hybrid Effects of Nano-Silica and Graphene Oxide on Mechanical Properties and Hydration Products of Oil Well Cement. *Construction and Building Materials* 191, 311-319.
- Liu, J., Suh, H., Jee, H., Xu, J., Nezhad, E. Z., Choi, C. S., and Bae, S. (2021) Synergistic Effect of Carbon Nanotube/TiO<sub>2</sub> Nanotube Multi-Scale Reinforcement on the Mechanical Properties and Hydration Process of Portland Cement Paste. *Construction and Building Materials* 293, 123447.
- Mei, J., Wang, Z., Li, H., Ma, B., Tan, H., Wu, J., Jiang, T., Wen, J., and Niu, Y. (2022) Strength and Impermeability of Cement-Based Materials Containing Nano Silica-Polymer Composites. *ZKG International* 75(2), 46-54.
- Mohammadi, Y., Singh, S. P., and Kaushik, S. K. (2008) Properties of Steel Fibrous Concrete Containing Mixed Fibres in Fresh and Hardened State. *Construction and Building Materials* 22(5), 956-965.
- Scarlett, N. V., and Madsen, I. C. (2006) Quantification of Phases with Partial or no Known Crystal Structures. *Powder Diffraction* 21(4), 278-284.



- Scrivener, K. L., Füllmann, T., Gallucci, E., Walenta, G., and Bermejo, E. (2004) Quantitative Study of Portland Cement Hydration by X-Ray Diffraction/Rietveld Analysis and Independent Methods. *Cement and Concrete Research* 34(9), 1541-1547.
- Silva, D. A. D., Roman, H. R., and Gleize, P. J. P. (2002) Evidences of Chemical Interaction between Eva and Hydrating Portland Cement. *Cement and Concrete Research* 32(9), 1383-1390.
- Şimşek, B. (2020) Multi-Walled Carbon Nanotubes with Different Features Reinforced Cement Pastes: A Compressive and Systematic Approach Using Principal Component Analysis. *Journal of Building Engineering* 32, 101792.
- Walenta, G., and Füllmann, T. (2004) Advances in Quantitative XRD Analysis for Clinker, Cements, and Cementitious Additions. *Powder Diffraction* 19(1), 40-44.
- Youn, H. S., and Hong, S. G. (2022) Experimental Analysis of Particle Size Distribution and Dispersion Stability of Nano-Silica for Surface Modification of Carbon Fabrics. *Journal of the Korea Concrete Institute* 34(4), 385-395. (In Korean)
- Youn, D. A., Kim, J. H., Lee, G. C., Seo, S. Y., and Yun, H. D. (2020) Tensile and Strain-Sensing Properties of Hybrid Fibers Reinforced Strain-Hardening Cement Composite (Hy-SHCC) with Different Carbon Nanotube (CNT) Dosages. *Journal of the Korea Concrete Institute* 32(3), 285-293. (In Korean)
- Zhang, Z., Shao, X. D., and Zhu, P. (2020) Direct Tensile Behaviors of Steel-Bar Reinforced Ultra-High Performance Fiber Reinforced Concrete: Effects of Steel Fibers and Steel Rebars. *Construction and Building Materials* 243, 118054.
- Zhao, L., Guo, X., Liu, Y., Ge, C., Chen, Z., Guo, L., Shu, X., and Liu, J. (2018) Investigation of Dispersion Behavior of GO Modified by Different Water Reducing Agents in Cement Pore Solution. *Carbon* 127, 255-269.
- Zhao, L., Zhu, S., Wu, H., Zhang, X., Tao, Q., Song, L., Song, Y., and Guo, X. (2020) Deep Research about the Mechanisms of Graphene Oxide (GO) Aggregation in Alkaline Cement Pore Solution. *Construction and Building Materials* 247, 118446.

**요약** 본 논문에서는 시멘트 경화체를 보강하기 위한 그래핀 옥사이드(GO), 기능성 탄소 나노 튜브(f-CNT), 나노 실리카(NS)의 최적 비율을 조사하였다. 먼저 초음파 분산기로 분산시킨 나노 소재를  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  포화 용액과 섞은 후 분산도를 측정하여 시멘트 교반 과정에서의 나노 물질들의 분산 특징을 알아보았다. 또한, 세 가지 나노 소재의 혼합비 중 어느 비율이 가장 시멘트 경화체를 성공적으로 보강하는지를 알아보기 위해 다양한 혼합비를 갖는 나노 소재 강화 시멘트 경화체의 수화물 조성 및 압축 강도를 평가하였다. 이후, 나노 소재의 분산도와 나노 소재 보강 시멘트 경화체의 압축강도 사이의 상관관계를 조사하였다. 0.04 g GO, 0.01 g f-CNT, 1 g NS의 최적 비율을 갖는 삼중 소재 보강 시멘트 경화체에서는 나노 소재 간의 뛰어난 분산도로 인하여 단일, 이중 나노 소재 보강 시멘트 경화체에 비해 높은 압축 강도가 발현되었다.

**핵심용어** : 그래핀 옥사이드, 기능성 탄소 나노 튜브, 나노 실리카, 분산도, 압축 강도