

# 낮은 물-바인더 비를 갖는 시멘트 복합체의 CNT 첨가량에 따른 수화특성 및 발열특성

오성우<sup>1</sup>, 정상화<sup>2</sup>, 정원석<sup>3</sup>, 최영철<sup>4\*</sup>

## Investigation of the Effects of CNT Dosages on the Hydration and Heating Properties of Cement Composites with Low Water-to-binder Ratio

Sungwoo Oh<sup>1</sup>, Sang-hwa, Jung<sup>2</sup>, Wonseok, Chung<sup>3</sup>, Young Cheol, Choi<sup>4\*</sup>

**Abstract:** Recently, various researches on the utilization of carbon nanotube(CNT) with superior electrical conductivity and large surface areas into concrete have been actively conducted. Thus, mechanical and thermal properties of cement-flyash composites were evaluated concerning the CNT replacements. Based on the low binder-to-water ratio, the cement composites were produced with 0.2 % and 0.5 % of CNT solids. The compressive strengths with various ages, isothermal calorimetry measurement, SEM analysis, thermal conductivity of cement composites and thermal gravimetry analysis were implemented. As the amount of CNT addition was increased, the thermal conductivity of cement composites were also increased. Also, there was no significant mechanical property differences between mixtures with and without CNTs.

**Keywords:** Cement, Flyash, CNT, compressive strength, SEM, isothermal calorimetry, thermal conductivity, thermal gravimetry analysis

### 1. 서 론

일반 포틀랜드 시멘트는 콘크리트를 구성하는 주성분으로, 주로 CaO 및 SiO<sub>2</sub>와 소량의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되어 Calcium Silicate (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S), Calcium Aluminate(C<sub>3</sub>A) 등을 형성한다. 시멘트는 수화반응을 통하여, 다양한 형태의 calcium silicate hydrate (C-S-H) 및 Ca(OH)<sub>2</sub>를 주로 형성하고, 현재까지 건설 산업에서 가장 우수한 바인더로 알려져 있다. 하지만, 시멘트 1톤 생산 시 약 0.8톤의 이산화탄소가 발생하는 것으로 알려져 있으며, 환경부하 저감을 목표로 다양한 산업부산물을 활용하는 연구개발이 2000년 대 이후로 활발히 이루어지고 있다. 산업부산물 중, 가장 많이 사용되고 있는 재료로, 화력발전소에서 발생하는 플라이애시(fly ash, FA)와, 철강 제조 시 부산물로 생성되는 고로슬래그 미분말(ground granulated Blast-furnace slag, GGBFS) 등이 있다. 시멘트 사용량의 일부를 플라이애시 및 고로슬래그 미분말로 대체하여 콘크리트를 제조할 경우, 장기강

도 및 내구성을 증진시키는 효과가 있으며, 수화발열 속도 저감 및 콘크리트의 온도 상승억제 효과가 있다. 플라이애시의 경우, 구형의 입자로 되어있어, 모르타르 및 콘크리트의 유동성을 개선시키는 효과가 뛰어난 것으로 알려져 있다. 하지만, 고로슬래그 미분말의 경우, 대량 활용 시 중성화 속도가 빠르고 자기 수축이 큰 단점을 가지고 있기 때문에, 이를 보완하기 위한 다양한 연구가 수행되고 있다. 건설 산업에서 시멘트와 다양한 결합재의 사용을 통한 콘크리트 기술 개발이 최근 수십 년간 이루어 졌으나, 타 산업에서 발전된 신소재에 대한 융복합 기술이 최근 이루어지고 있다. 그중 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 나노크기 직경의 높은 전기전도도를 갖는 재료로, 강재보다 100배 이상의 인장강도와 1 TPa의 탄성계수를 가지는 특성을 보이고 있다. 이에, 전기전자, 화학 및 다양한 산업에서 이미 다양한 용도로 활용되고 있으나, 건설 산업에서는 활용 실적이 전무하다고 볼 수 있다. 이에, CNT를 활용한 시멘트 복합체의 기술개발이 2000년대 들어서 활발히 이루어지고 있으며, 비표면적이 큰 CNT의 첨가를 통한 수화생성물 촉진 및 C-S-H 겔 비율 증가 유도에 대한 연구가 수행되었으며(Li et al, 2004; Li et al, 2005, Konsta-Gdoutos et al, 2010), filling effect를 갖는 CNT를 활용하여 콘크리트의 물리적 특성 향상에 대한 연구도 지속적으로 수행되고 있다(Li et al, 2005; Chaipanch et al, 2010; Kang and Park, 2014; Xu et al, 2015). 하지만, 다양한 연구에도 불구하고 CNT 분말 입자간 Van der Waals 인력에 의한 매트릭스 내 고른 분산의 어려움이 있어, 획기적인 강도 증진을 나타

<sup>1</sup>정회원, (재)한국건설생활환경시험연구원 건설기술연구원, 선임연구원

<sup>2</sup>정회원, (재)한국건설생활환경시험연구원 건설기술연구원, 센터장

<sup>3</sup>정회원, 경희대학교 토목공학과, 교수

<sup>4</sup>정회원, 가천대학교 토목환경공학과, 부교수

\*Corresponding author: zerofe@gachon.ac.kr

Department of Civil and Environmental Engineering, Gachon University, Gyeonggi-do 13120, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2018년 12월 1일까지 학회로 보내주시면 2019년 1월 호에 토론결과를 게재하겠습니다.

내기 어려운 실정이다.

다양한 역학적인 성능 검증 이외에, CNT의 높은 전기전도 성능을 활용한 발열 시멘트 복합체에 대한 연구도 국내외에서 수행되었다. 시멘트 페이스트에 내재된 전극에 전압을 가하여 CNT 첨가여부에 대한 시험체의 발열성능 평가를 실시하고 반복적인 전기를 인가하여 그 성능을 평가한 연구도 수행되었다 (Kim et al, 2016). 또한, 산화 그래핀을 활용하여 시멘트 복합체의 역학성능을 개선시키고, 배합을 개발하기 위한 연구도 수행되었다 (Kang et al, 2017). 하지만, 제시되고 있는 배합은 다양하며, CNT 첨가에 따른 수화특성 분석 및 동일 배합에서의 발열성능을 동시에 평가한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 플라이애시 혼입 시멘트 바인더를 이용하여 낮은 물-바인더 비의 페이스트 및 모르타르 시험체를 CNT의 첨가량에 따라 제작했다. CNT의 첨가량에 따른 영향을 살펴보기 위해 수화특성 및 발열특성에 대한 성능평가를 수행하였다. CNT가 첨가되지 않은 배합을 기준 배합으로 선정하고, 바인더 중량의 0.2% 및 0.5%가 CNT 첨가량이 되도록 2%의 CNT 수용액을 첨가하여 그 영향을 분석하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 재료

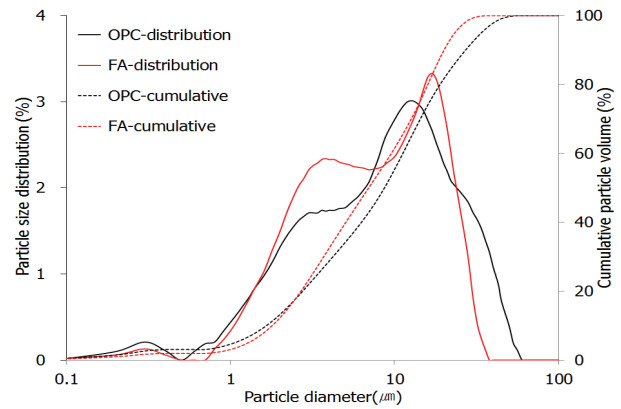
본 연구에서는 보통 포틀랜드 시멘트 1종(OPC)과 플라이애시 2종(FA)이 바인더로 사용되었다. Table 1에 OPC와 FA의 화학조성, 밀도 및 비표면적을 나타내었다.

**Table 1** Mechanical and chemical properties of raw materials

	Chemical compositions (%)						Density (g/cm <sup>3</sup> )	Specific surface area (cm <sup>2</sup> /g)
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
OPC	65.2	18.1	4.3	2.9	3.6	3.8	3.15	3 510
FA	1.8	64.3	21.1	1.0	0.4	8.0	2.29	4 100

OPC 및 FA의 밀도와 비표면적은 각각 3.15 g/cm<sup>3</sup>과 3,510 cm<sup>2</sup>/g이며, 화학조성은 XRF 분석을 통해 Table 1과 같이 산화물 형태로 결과를 나타내었다. Fig. 1은 OPC와 FA의 입도분포 및 누적곡선을 나타내고 있다. OPC와 FA의 평균 입도는 각각 13.1 μm 및 10.3 μm다.

본 연구에서는 multi-wall CNT(MWCNT)가 사용되었으며, 평균 직경은 10 nm, 평균 길이는 1.5 μm로 된 분말을 물을 용매로 하고 소량의 계면활성제를 첨가한 수용액으로 제작하였다. CNT 수용액 총 중량의 2%가 CNT 고형분으로 되어있으며,



**Fig. 1** Particle size distribution and cumulative volume curves for OPC and FA

수용액의 점도는 Brookfield DV-II+ 장비와 S18 스펠들을 이용하여 100 rpm의 속도로 측정하였으며, 그 결과 점도는 9.0 cPs로 나타났다. 분말형태의 CNT 재료를 혼화재료와 같이 배합 시 투입하게 될 경우 Van der Waals 힘이 생성되어 입자간의 응집이 발생하여 고른 분산이 어렵기 때문에, 수용액으로 제조하여 배합 시 투입하였다.

압축강도 시험용 모르타르 시험체 제작을 위하여 ISO 679에서 규정하는 98% 이상의 SiO<sub>2</sub>가 함유되어 있는 표준사를 사용하였으며, Table 2에 ISO 표준사의 입도를 나타내었다.

**Table 2** ISO sand grain size cumulative distribution

Square mesh size (mm)	Cumulative retained (%)
2.00	0
1.60	7±5
1.00	33±5
0.50	67±5
0.16	87±5
0.08	99±1

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 배합비

OPC-FA 복합체의 역학성능 및 발열특성을 분석하기 위하여 Table 3과 같이 FA를 OPC 중량 대비 20%로 치환한 배합을 기반으로 페이스트 시험체를 제작하였으며, 물-시멘트 비는 0.28로 고정하였다. OPC와 FA를 사전에 균질 혼합한 뒤, 바인더 중량 대비 0.2% 및 0.5%의 CNT 고형분을 첨가하였다. 이를 위해 2% CNT 수용액을 사용하였다. 이에 대한 물-시멘트 비는 보정하였다. 폴리카본산계 고성능 혼화제는 최대 0.4%의 바인더 중량 이하의 범위에서 첨가하여 배합의 유동성을 확보하였다. 재령별 CNT 첨가량에 따른 OPC-FA 복합체의 압축강도 측정을 위하여 모르타르 시험체를 제작하였다. 모르타르 시험체의 바인더와 골재의 비가 1:2가 되도록 하였으며, ISO 표준

준사를 사용하였다.

CNT의 Van der Waals 힘을 최소화하기 위한 페이스트 시험체 제작 과정은 다음과 같다. 먼저, 시멘트와 플라이애시를 기계식 혼합기에 투입하고 30초간 저속으로 건비빔을 실시하였다. Table 3과 같이 CNT 수용액과 추가 배합수를 넣고 저속으로 15초간 실시하였다. 이후, 고성능 감수제를 투입하여 적절한 반죽 질기를 확보한 뒤, 약 7분간 고속으로 배합을 실시하여 페이스트 시험체를 제작하였다. 모르타르 시험체 제작을 위하여, 상기 페이스트 배합 순서 이후, ISO 표준사를 투입한 뒤 고속으로 추가로 3분 동안 혼합한 뒤 종료하였다. 혼합기와 혼합 속도는 KS L ISO 679를 만족하는 것을 사용하였다.

**Table 3** Mix proportions for paste and mortar mixtures

	W	OPC	FA	CS	S
CN00	190.1			-	
CN02	123.5	543.3	135.8	67.9	1358.2
CN05	23.7			169.8	

\* W : water, CS : CNT solution(2 wt% concentration), S : ISO sand

### 2.2.2 압축강도 시험

압축강도 시험은 KS L ISO 679에 준하여 실시하였다. 모르타르 배합이 완료된 직후 3연식 40 mm×40 mm×160 mm 크기 몰드에 타설하였으며, 24시간 동안 21 ± 3 °C 및 95 ± 5 % R.H.의 챔버에서 양생을 실시하였다. 탈형 후, 21 ± 3 °C 환경의 양생수조에서 수중양생을 거치고, 측정재령에 꺼내어 압축강도 시험을 실시하였다. Instron사의 만능재료 시험기를 활용하여 하중재하를 실시하였으며, 재하속도는 2,400 N/s로 고정하였다. 측정 재령은 3, 7, 28, 56 및 91일로 하여 기준 시험체 대비 CNT가 첨가된 배합의 강도발현율을 확인하였다.

### 2.2.3 미소수화열

시멘트-플라이애시 복합체의 CNT 첨가에 따른 수화특성 분석을 위하여, TA Instrument사의 8 채널 TAM-Air를 사용하여 미소수화열 분석을 실시하였다. 굳지 않은 페이스트를 배합 직후 4.5 ± 0.5 g 채취하고 배합별 샘플을 20 mL의 발열측정용 병에 투입하고 밀봉한 뒤, 수화열 측정을 위한 장비에 넣고 측정을 실시하였다. 시간에 따른 발열량 및 누적 수화열 결과를 수집하고 단위 중량당 수화열을 mW, cal/g단위로 나타내어 그 결과를 3.2절에 나타내었다.

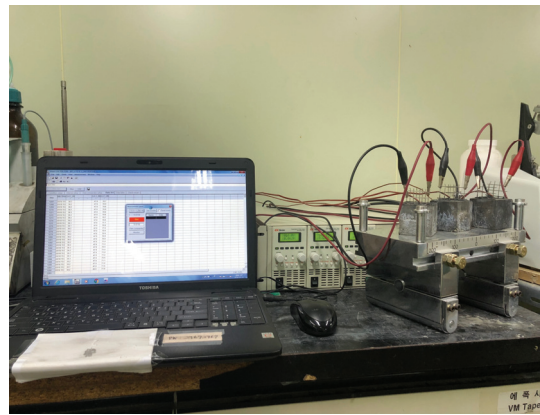
### 2.2.4 SEM 분석

시멘트-플라이애시 매트릭스 내 CNT 형상 및 분포를 확인하기 위하여, SEM 이미지 분석을 실시하였다. 분석을 위하여, 페이스트 시편을 파쇄하여 40 °C에서 24시간동안 건조 한 뒤,

샘플 홀더에 넣고 투명 에폭시 레진으로 채우고 시편을 제작하였다. 이후, 샘플을 SEM 분석을 위한 크기로 제작하기 위하여 다이아몬드 커터로 절단한 뒤, 그라인딩 및 폴리싱을 실시하였다. 분석 장비는 15 kV당 0.7 nm의 분해능을 갖고 최대 1,000,000 배율을 갖는 JEOL사의 JSM-7800F Prime 모델을 활용하였다.

### 2.2.5 발열특성

CNT가 첨가된 배합의 발열특성 분석을 위하여 Table 3의 배합비를 사용하였다. 각 배합별로 3개의 50 mm×50 mm×50 mm 크기의 시험체를 제작하였으며, 다음 Fig. 2와 같이 폭 40 mm, 높이 70 mm의 스테인리스 스틸 와이어 메쉬 2장을 30 mm 간격을 유지한 채 평행으로 공시체 타설 후 초결 직전에 넣고 공시체 윗 방향으로 20 mm가 돌출되도록 매설하였다. 실험 시 공시체 내부 온도측정을 위하여, 와이어 메쉬 2장 사이에 열전대를 매립하여 공시체 중심부 온도를 측정하고자 하였다. 이후 7일간의 21 ± 3 °C 및 50 ± 10 % R.H.의 환경에서 항온항습 양생을 실시하여 공시체의 내부 습도를 일정하게 유지시켰다. 발열 실험을 수행하기 위하여, 공시체에 돌출된 와이어 메쉬에 각각(+), (-) 전극이 되도록 전원 공급 장치에서 케이블을 연결하였다. 이후 모든 배합에 60 volt의 전압을 가하여 공시체 내의 전기의 이동을 발생시켰으며, 온도의 상승을 관찰하였다. 실험 중, 공시체 내부온도가 최고로 도달한 뒤 전류의 흐름이 감소되는 시점에서 시험을 종료하였다.



**Fig. 2** Test set-up for thermal conductivity on specimens

### 2.2.6 열중량 분석

Table 3에 의해 제작된 재령 7일 페이스트와 2.2.5와 같이 실시한 발열 시멘트 복합체에서 열중량 분석을 위해 약 3 g의 샘플을 하였다. 샘플링한 시료는 분쇄하여 150 μm체를 통과시킨 뒤, 40 °C의 건조기에서 24시간 동안 건조하였다. 분쇄된 시료 약 10 mg의 분말을 알루미늄 팬에 넣고 열중량 분석을 수행하였다. 열중량 분석을 통해 열중량 감소율과 Ca(OH)<sub>2</sub> 및 CaCO<sub>3</sub> 등

의 수화물 함량을 분석하였다. 사용된 장비는 Rigaku사의 Thermo Plus EVO II이며, 1,000 °C까지 승온하였다. 승온 속도는 분당 10°C로 유지하고, 질소가스 환경에서 분석하였다.

### 3. 실험 결과 및 분석

#### 3.1 압축강도

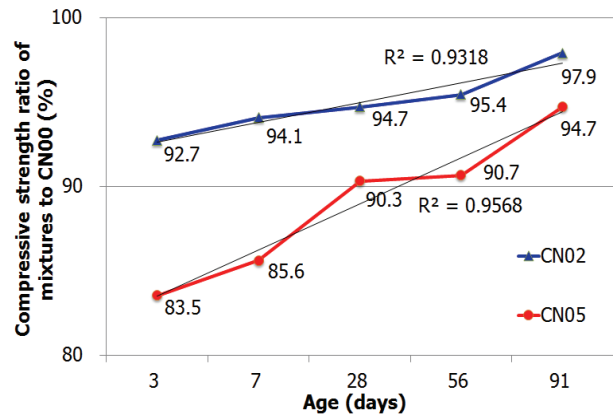
배합별 압축강도 결과는 아래 Table 4와 같다. CN02와 CN05의 경우, 3일 재령에서 37.1 MPa 및 33.4 MPa의 강도를 보이고 있으며, 이는 CN00에 비해 7.3 % 및 16.5 % 낮은 값을 나타내고 있다. 하지만, 재령이 증가함에 따라, 그 차이가 감소하는 것을 Fig. 3과 같이 확인할 수 있으며, 7일과 28일 재령에서의 CN00 대비 CN02의 압축강도는 각각 94.1% 및 94.7% 수준으로 나타났으며, CN05의 경우 85.6% 및 90.3%로 그 격차가 좁혀지는 것을 알 수 있다. 이후 91일 재령에서는 CN00에 비해 CN02와 CN05의 압축강도는 각각 2.1% 및 5.3%의 감소에 불과했다. 3일 재령에서의 압축강도는 각 배합별로 큰 차이가 발생하는 것을 알 수 있으나 56일 재령 이후의 압축강도 결과는 10 % 내외로 나타났다. 이는 모든 배합이 동등수준의 압축강도 결과를 발현하는 것으로 이해될 수 있다.

**Table 4** Compressive strengths results (Unit : MPa)

	3 days	7 days	28days	56 days	91 days
CN00	40.0	49.6	61.9	63.9	66.1
CN02	37.1	46.7	58.6	61.0	64.7
CN05	33.4	42.5	55.9	58.0	62.6

위 결과와 비교하여 보았을 때, 시멘트 복합체 배합 시, 바인더 중량 대비 0.1 % ~ 0.2 %의 CNT 고품분이 첨가되면, CNT가 첨가되지 않은 배합의 매크로 공극의 일부를 마이크로 공극으로 분산시켜주는 역할을 하지만, Van der Waals 힘에 의한 CNT의 뭉침현상이 일부 발생하여, 강도가 저하되는 현상이 나타났다(Oh et al., 2017). 이에, 고성능 혼화제를 투입하여 입자간 전기적 반발력을 감소시켜 CNT 뭉침 현상을 방지하기 위하여, Table 3과 같이 물-바인더 비를 낮게 설정하여, 초기 압축강도의 차이를 감소시켰다. 하지만 여전히 CN00과 비교하였을 때, 모르타르 초기 재령에서의 강도비는 낮은 수준으로 나타났으며, 이는 초기 재령에서 모르타르 매트릭스와 filler 역할을 하는 CNT 사이의 Van der Waals 힘에 의한 영향이 여전히 존재하여 형성된 공극의 존재로 인한 것으로 판단된다.

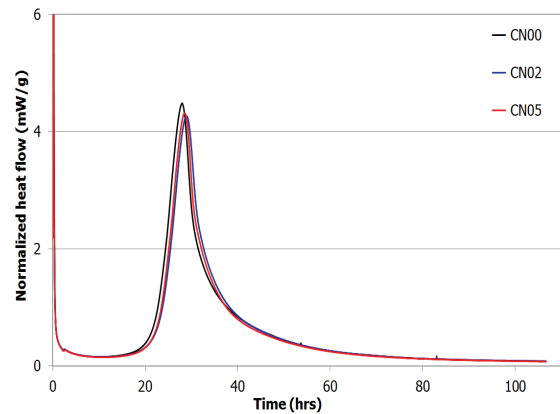
Fig. 3에 따라 CN00 배합에 비하여 재령이 증가함에 따라 CN02와 CN05의 강도비는 3, 7, 28, 56 및 91일 재령에 대하여 거의 선형으로 증가하는 것으로 나타났다.



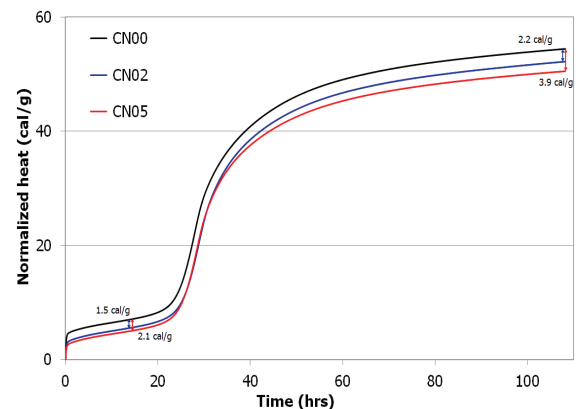
**Fig. 3** Compressive strength ratio of mixtures to CN00 results for mortar specimens

#### 3.2 미소수화열

Fig. 4는 바인더에 물 또는 CNT를 첨가하여 혼합한 뒤 시료 병에 소량의 페이스트를 넣고 측정된 시간에 따른 발열량을 나타낸 것으로, 20여 시간 동안 유도기 이후 2차 peak가 관찰되었다. 이는 낮은 W/B에 의한 결과로 나타나 강도발현이 시작된 것으로 보인다.



**Fig. 4** Heat flows for mixtures during the test



**Fig. 5** Cumulative heat for mixtures during the test



Fig. 5는 전 시험기간 동안 발생된 누적발열량을 도시한 것이다. CNT가 첨가되지 않은 배합은 검정색 실선으로 표시되어 있으며, 초기 누적발열량이 CN02와 CN05에 비하여 크게 나타났다. CN00에 비하여 CNT가 첨가된 배합에서는 각각 1.5 cal/g 및 2.1 cal/g의 누적발열량이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 100시간이 지난 시점에서의 누적 발열량 차이는 각각 2.2 cal/g 및 3.9 cal/g으로 나타났다. 각 배합에서의 누적 발열량은 큰 폭으로 증가하지 않았으며, 이는 시멘트 복합체의 수화반응이 동등한 수준으로 이루어진 것으로 판단된다.

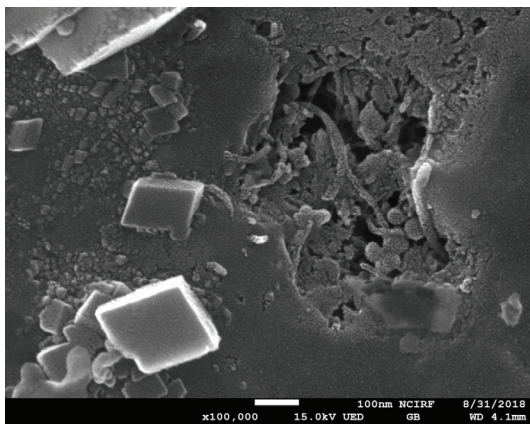
**Table 5** Cumulative heat for the mixtures (Unit : cal/g)

Mixtures	Cumulative heat
CN00	54.4
CN02	52.2
CN05	50.5

Table 5는 각 배합의 총 누적발열량을 나타낸 것으로, CNT 첨가량이 증가할수록 누적발열량은 감소하는 것으로 나타났다. 동일한 양의 바인더 및 배합수가 사용되었음에도 불구하고 누적 수화열 차이가 발생하는 것은 초기 재령의 압축강도 차이가 발생하는 것과 같은 원인으로 분석된다. 이는 CNT 입자와 OPC와 FA 등의 바인더 및 표준사와의 입자간 반발력 때문에 반응을 지연시키는 것으로 판단된다.

### 3.3 SEM 분석

CNT의 분포 및 주변에 생성된 수화물을 확인하였다. Fig. 6은 100,000배 확대한 시험편의 SEM 이미지로, 공극 내 분포한 CNT 주변으로 수화생성물이 분포하는 것을 확인할 수 있다. 직경 0.3 μm의 공극에 분포한 넓은 비표면적을 갖는 CNT가 수화 생성처 역할을 하고, 이를 통해 미수화 OPC 및 FA의 추가 수화반응을 촉진하게 되어 공극을 밀실하게 하는 것으로



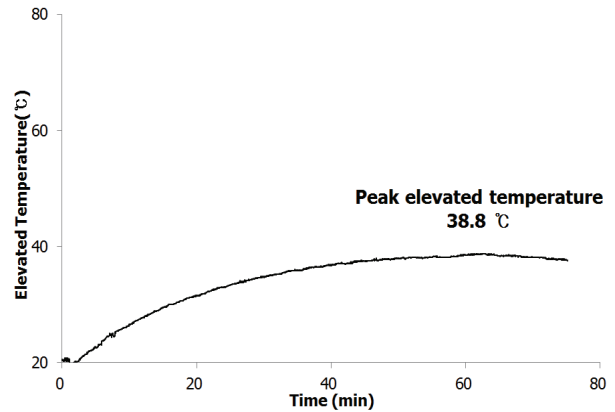
**Fig. 6** SEM image for CN05 at 91 days(x100,000)

로 나타났다. 공극률의 감소는 강도와 밀접한 관계를 갖게 되며, 이로 인한 압축강도 증진에 기여를 한 것으로 나타났다.

### 3.4 발열 특성

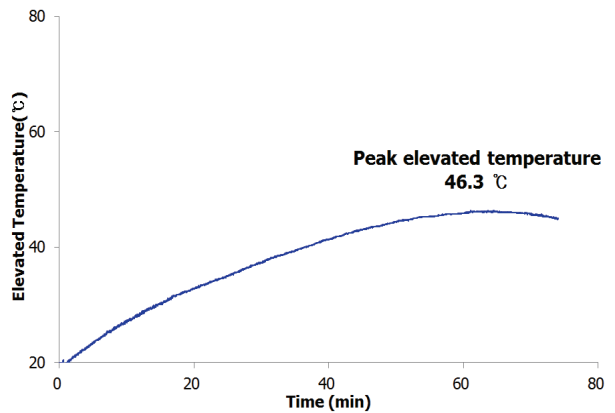
Fig. 7에서 Fig. 9는 28일 재령에서 페이스트 공시체의 발열 실험 결과를 나타낸 것이다. CN00 배합의 경우 최대 상승온도는 CN02 및 CN05에 비하여 낮게 나타났다. 특히 CN05 배합에서 가장 높은 중심부 온도가 측정되었는데, 이는 다량의 CNT의 첨가를 통한 높은 전기전도도가 발생하여 콘크리트 내 저항이 낮아져 전류의 이동이 향상되었기 때문이다(Lee et al, 2017).

Fig. 7은 CNT가 첨가되지 않은 배합의 발열곡선으로, peak 온도 38.8 °C, 최대온도 도달 시간은 63분으로 나타났다. 최고 온도 도달 이후, 일정 전압 하에서 전류의 급감에 따라 온도는 감소하는 현상이 나타났다.



**Fig. 7** Heat generated inside the cubic specimens for CN00

Fig. 8은 CNT가 바인더의 0.2% 첨가된 배합의 발열곡선으로, peak 온도 46.3 °C, 최대온도 도달 시간은 61.1분으로 나타났으며, 최고 온도 도달시간은 CN00과 유사하였으나, peak 온도가 약 8 °C 증가하는 것으로 나타났고 이후 온도는 감소하였다.



**Fig. 8** Heat generated inside the cubic specimens for CN02

Fig. 9는 CNT가 바인더의 0.5% 첨가된 배합의 발열곡선으로, peak 온도 74.9 °C, 최대온도 도달 시간은 44.9분으로 나타났으며, 최고 온도 도달시간은 CN00과 CN02보다 크게 감소하였으며, peak 온도는 CN00대비 약 두 배 가까이 나타난 것으로 나타났다.

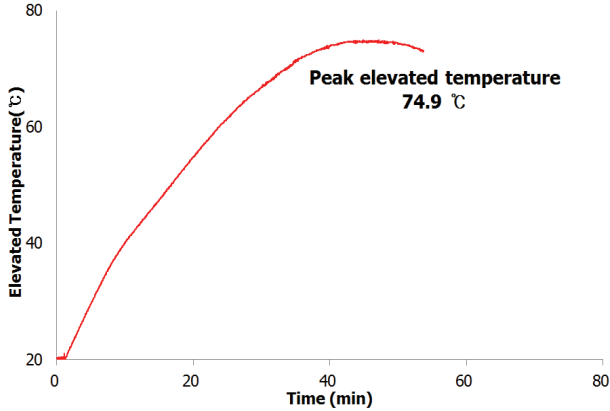


Fig. 9 Heat generated inside the cubic specimens for CN05

결과적으로, CNT 첨가량의 증가에 따라 최대 도달 온도는 CN05가 가장 높았으며, 동일 전압을 가했을 때, 내부의 온도가 최대로 도달 하는데 걸린 시간은 CNT 함량이 증가함에 따라 단축되는 것으로 나타났다.

### 3.5 열 중량 분석(TGA)

28일 재령에서 실시된 시멘트 페이스트 시험체의 발열 실험을 통해, 발열 전과 후의 시멘트 페이스트를 구성하고 있는 Ca(OH)<sub>2</sub> 및 CaCO<sub>3</sub>의 구성비를 열 중량 분석을 통하여 확인하였다. 발열실험 전과 후 샘플의 열 중량 분석을 실시한 결과는 Fig. 9와 같다. 그림과 같이, 발열 전과 후의 총 열 중량 감소율은 모든 배합에서 1% 이내로 측정되었으며, 이는 발열실험

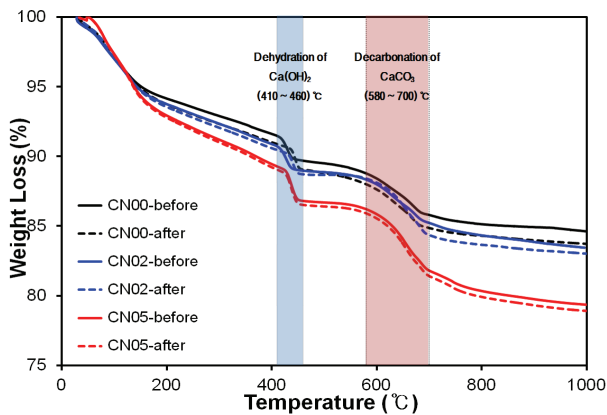


Fig. 10 Weight losses for mixtures by TGA

이 직접적으로 시험체의 미세구조를 악화시키지 않는 것으로 알 수 있으며, 이는 발열실험 결과와 같이 시험체 내 증가된 최대 온도변화가 75 °C에 불과했기 때문으로 분석된다. 또한 Plain 대비 다소 높은 중량 감소율이 나타나는 것은 초기재령에서의 강도 차이에서 기인된 것으로 판단된다. Fig.10의 Ca(OH)<sub>2</sub>의 탈수 및 CaCO<sub>3</sub>의 탈탄산 반응 결과, 발열 전과 후의 수화물의 상 변화는 크게 달라지지 않은 것을 확인할 수 있었다.

## 4. 결론

본 연구에서는 시멘트와 플라이애시를 바인더로 한 복합체에 CNT를 첨가한 배합의 기초 역학성능 평가 및 수화특성에 대하여 평가하였다. 또한, 시험체에 기준전극을 삽입하여 일정 전압을 가하여, CNT 첨가에 대한 시멘트 복합체의 발열성능에 대하여 평가하여, 다기능 시멘트 복합체의 개발을 목표로 하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. CNT 고형분의 첨가량이 증가할수록 초기재령에서의 압축강도는 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 재령 3일에서의 CN02 및 CN05 배합은 CN00에 비하여 7.3 % 및 16.5%의 압축강도 저하가 나타났으며, 재령 28일 기준으로 CN02와 CN05의 압축강도는 CN00 대비 5.3% 및 9.7% 감소하는 데 그쳤다. 91일 재령에서는 2.1%, 5.3 %의 압축강도 감소율 저하가 나타나, 장기적으로는 CNT의 첨가가 시멘트 수화에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.
2. CNT 첨가에 따른 시멘트 수화특성을 확인하기 위하여 실시한 미소수화열 분석 결과, CNT의 첨가는 시멘트 수화에 큰 영향을 끼치지 않는 것을 알 수 있다.
3. SEM 분석 결과, CNT가 시멘트 복합체의 공극에 분포한 경우, 주변에 시멘트 수화물 등이 생성되는 것을 확인하였으며, 장기적으로 강도 증진의 효과가 발생한 것을 알 수 있다.
4. CNT의 첨가 유무에 따라 초기의 열중량감소율은 다소 차이가 발생하였으나, 발열실험의 실시 여부에 따른 영향은 크지 않은 것을 알 수 있다.

위의 실험결과로부터, 압축강도 및 수화열 등 시멘트 복합체의 역학적인 성능은 큰 차이가 발생하지 않는 것을 알 수 있으나, 발열성능에는 큰 차이가 나타나는 것을 알 수 있었다. 다량의 CNT를 첨가할수록 더 높은 발열성능을 나타내고 있으며, 향후 최적 물-바인더 비 및 CNT 첨가량 등의 도출을 통

한 발열이 우수한 콘크리트 개발이 가능할 것으로 보인다.

## 감사의 글

이 논문은 2018년도 국토교통부의 재원으로 국토교통과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임 (18CTAP-C129720-02, 극한환경(-30°C)에서 발열양생 및 용설/용빙(30°C/10min)이 가능한 나노콘크리트 기술 개발).

## References

- Konsta-Gdoutos, M.S., Metaxa, Z.S., and Shah, S.P. (2010), MultiScale Mechanical and Fracture Characteristics and Early-age Strain Capacity of High Performance Carbon Nanotube/Cement Nanocomposites, *Cement and Concrete Composites*, 32(2), 110-115.
- Colins, F., John, L., and Duan, W. (2012), The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-opc paste mixtures, *Cement & Concrete Composites*, 34(2), 201-207.
- Jo, B. W., Kim, S. K., Choi, J. S., Kim, D., Kim, T. Y. (2013), Basic Study by Multi-Walled Carbon NanoTube(MWCNT) for Radiation shielding Concrete, *Korea Society of Civil Engineers*, 10, 16-18.
- Kang, S. T., and Park, S. H. (2014), Experimental Study on Improving Compressive Strength of MWCNT Reinforced Cementitious Composites, *Journal of the Korea Concrete Institute*, 26(1), 63-70.
- Xun, Y., and Eil, K. (2009), Carbon nanotube/cement Composite with piezoresistive properties. *Smart Mater Structures*, 18(5), 1-5.
- Musso, S., Tulliani, J.M., and Ferro, G. (2009), *Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites*, 69(11-12), 1985-1990.
- Ha, S. J., and Kang, S. T. (2016), Flowability and Strength of Cement Composites with Different Dosages of Multi-Walled CNTs, *Journal of the Korea Concrete Institute*, 28(1), 67-74.
- Chaipanich, A., Nochaiya, T., Wongkeo, W., and Torkittikul, P. (2010), Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes-fly ash cement composites, *Materials Science and Engineering A*, 527, 1063-1067.
- Xu, S., Liu, J., and Li, Q. (2015), *Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste*, 76, 16-23.4.
- Lee, H., Kang, D., Song, Y., and Chung W. (2017), Heating experiment of CNT cementitious composites with single-walled and multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Nanomaterials*, 2017, 3691509,
- Oh, S., Oh, K., Jung, S., Chung, W., and Yoo, S. (2017), Effects of CNT additions on mechanical properties and microstructures of cement, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 21(6), 162-168.
- Oh, S., and Choi, Y.C. (2018), Superabsorbent polymers as internal curing agents in alkali activated slag mortars, *Construction and Building Materials*, 159, 1-8.
- Jang, S., Hochstein, D., Kawashima, S., and Yin, H. (2017), Experiments and micromechanical modeling of electrical conductivity of carbon nanotube/cement composites with moisture, *Cement and Concrete Composites*, 77, 49-59.
- Kim, G., Naeem, F., Kim, H., and Lee, H. (2016), Heating and heat-dependent mechanical characteristics of CNT-embedded cementitious composites, *Composite Structures*, 136, 162-170.
- Kim, G.M., Park, S.M., Ryu, G.U., and Lee, H. K. (2017), Electrical characteristics of hierarchical conductive pathways in cementitious composites incorporating CNT and carbon fiber, *Cement and Concrete Composites*, 82, 165-175
- Jang, S., Hochstein, D. P., Kawashima, S., and Yin, H. (2017), Experiments and micromechanical modeling of electrical conductivity of carbon nanotube/cement composites with moisture, *Cement and Concrete Composites*, 77, 49-59

Received : 10/10/2018

Revised : 10/22/2018

Accepted : 10/25/2018

**요 지** : 최근 우수한 전기전도도와 넓은 비표면적을 갖는 탄소나노튜브(CNT)를 활용하여 고강도 및 고내구성 콘크리트의 생산을 위한 연구가 많은 연구자들에 의하여 활발히 이루어지고 있다. CNT의 혼입을 통한 콘크리트의 고강도에 대한 연구가 주를 이루고 있으나, 그 외의 연구는 미흡한 실정이다. 이에, 본 연구에서는 CNT 첨가량에 대한 시멘트 복합체의 역학적 성능 및 발열 성능에 대한 평가를 실시하였다. 낮은 물-바인더 비를 기반으로 하는 시멘트-플라이애시 배합에 대하여, 바인더 중량대비 0.2% 및 0.5%의 CNT 첨가에 따른 재령별 압축강도, 수화특성 분석을 위한 미소수화열 분석, 페이스트 내 CNT의 분산 및 주변 수화물과의 관계를 규명하기 위한 SEM 분석, 기준전극 삼입을 통한 발열 실험 및 열 중량 분석을 실시하였다. CNT 첨가량의 증가에 따라 발열 성능은 증가하며, CNT가 첨가되지 않은 기준 배합 CNT가 첨가된 배합의 경우 동등 수준의 역학적 성능을 갖는 것으로 나타났다.

**핵심용어** : 시멘트, 플라이애시, CNT, 압축강도, SEM, 미소수화열, 발열 성능, TGA