

발 간 등 록 번 호

11-1613000-001557-01

도시건축연구

15CTAP-
C078770-02

국토교통기술촉진연구사업

15CTAP-C078770-02

최
종
보
고
서
고전도성(10 mS/m 이상) 탄소나노튜브 / 시멘트 복합재료를 활용한
콘크리트 구조물의 균열 및 염소침투 센서의 원천기술 개발

고전도성(10 mS/m 이상) 탄소나노튜브 / 시멘트 복합재료를 활용한 콘크리트 구조물의 균열 및 염소침투 센서의 원천기술 개발 최종보고서

2016. 07. 29

주관연구기관 / 조선대학교

Infrastructure
R&D Report

주 의 사 항

1. 이 보고서는 국토교통부가 출연하고 국토교통과학기술진흥원이 위탁 시행한 국토교통기술 연구개발사업의 최종보고서입니다.
2. 본 보고서의 내용을 발표할 때에는 반드시 국토교통부가 출연하고 국토교통과학기술진흥원이 위탁 시행한 국토교통기술연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니 됩니다.



9 788984 395039
ISBN 978-89-8439-503-9-93500

비매품

국
토
교
통
과
학
기
술
진
흥
원

제 출 문

국토교통부 장관 귀하

이 보고서를 "고전도성(10 mS/m 이상) 탄소나노튜브/시멘트 복합재료를 활용한 콘크리트 구조물의 균열 및 염소침투 센서의 원천기술 개발에 관한 연구" 과제의 보고서로 제출합니다.

2016. 7. 29

주관연구기관명 : 조선대학교 산학협력단

주관연구책임자 : 김형기

연구원 : 임민주

" : 벳소 밀리언 타페세

" : 마준호

보고서 요약서

과제고유번호	15CTAP-C078770-02	해 당 단 계 연구 기 간	2년	단 계 구 분	(1 단계)/ (총1단계)
연구사업명	국토교통기술촉진연구사업				
연구과제명	최 상 위 과 제 명	고전도성(10 mS/m 이상) 탄소나노튜브/시멘트 복합재료를 활용한 콘크리트 구조물의 균열 및 염소침투 센서의 원천기술 개발			
	단위과제명	-			
연구책임자	김형기	총연구기간 참 여 연구원수	총 : 4 명 내부 : 4 명 외부 : 0 명	총연구비	정부: 100,00 천원 기업 : 0 천원 계 100,00 천원
연구기관명 및 소 속 부 서 명	조선대학교 산학협력단		참여기업명	-	
국제공동연구	상대국명 :- 상대국연구기관명 :-				
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서면수	89
- 최종결과: 탄소나노튜브 (Carbon nanotube, CNT)를 혼입한 고전도성 (10 mS/m 이상) 시멘트 복합재료를 사용해 콘크리트의 균열과 내부 염소침투 여부를 동시에 모니터링하는 방법을 개발					
- 염소침투 모니터링: 해수 농도 범위(NaCl 0~5%)의 염수 침투에 따른 모니터링 효율 확인					
- 균열모니터링: 철근 콘크리트 사용균열폭 (0.2~0.4mm)에 대한 모니터링 가능성 확인					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	탄소나노튜브, 고전도성, 균열, 염소침투, 모니터링			
	영 어	Carbon nanotube, high-conductivity, crack, chloride penetration, monitoring			

요 약 문

I. 제 목

고전도성(10 mS/m 이상) 탄소나노튜브/시멘트 복합재료를 활용한 콘크리트 구조물의 균열 및 염소침투 센서의 원천기술 개발

II. 연구개발과제 개요

- 연구목적 및 연구필요성
 - 철근콘크리트 구조의 균열 및 기타 내구손상에 대한 모니터링 필요성 증대
 - 기존 모니터링 방법의 한계가 발생: 균열의 직접 모니터링이 불가능, 염소 침투량 직접 모니터링 방법의 부재, 센서의 가격문제
- 연구목표
 - 고전도성 (10 mS/m 이상) 시멘트 복합재료를 사용해 콘크리트의 균열과 내부 염소침투 여부를 동시에 모니터링하는 방법을 개발
- 기술개념
 - 균열 모니터링 개념: 콘크리트 구조에 균열이 발생할 때 CNT/시멘트 복합 재료에도 균열이 발생 (같은 재료이므로 동일거동함), 따라서 CNT/시멘트 복합재료를 통해 전기가 통하지 못하게 되므로 전기전도도가 급격하게 낮아지게 되며 이를 모니터링 하여 균열발생여부를 검증
 - 염소침투 모니터링 개념: 염분이 녹아있는 물은 전기전도도가 매우 높음, 따라서 콘크리트 구조에 염소가 침투할 경우 CNT/시멘트 복합재료의 전기 전도도가 높아지며 이를 모니터링 하여 염소의 침투여부를 검증

III. 연구개발 수행내용 및 결과

- 1차년도: 모니터링용 CNT/시멘트 복합재료 개발
 - 배합비 설정: 전도도의 Percolation threshold를 고려한 CNT 혼입량 및 W/B 결정 (배합에 따른 전도성 측정)
 - 콘크리트 구조에 대한 설치방법 결정: 콘크리트 외부 설치를 위한 무수축형 시멘트 복합재료 개발 (후설치식 복합재료의 수축/팽창 및 균열 발생가능성 확인)

- 최적 설치방법 결정
- 2차년도: CNT/시멘트 복합재료의 모니터링 적용가능성 확인
 - RC(Reinforced concrete)의 균열 모니터링 가능성 확인
 - PSC (Prestressed concrete)에서의 적용성 확인
 - 일반 Chopped carbon fiber(탄소단섬유)와 CNT간의 균열모니터링 적용가능성 비교
 - 외부염소 침투 및 수분흡수량에 따른 전기전도도 변화 확인

IV. 최종 연구성과

- 1차년도: 모니터링용 CNT/시멘트 복합재료 개발
 - 배합비 설정: 물리적 특성 확보를 통한 배합비 결정완료
 - CNT 혼입량: 0.3~0.6%/cement 로 소량사용
 - 시멘트 복합재료의 전기전도도: 10~100 mS/m 범위
 - 구조강도: 40~100 MPa
 - 시편형상(이후 설치방법): 2 Probe식, 매립
 - 설치방법 결정: 매립 시 철근에 의한 전도도 변화 확인
- 2차년도: CNT/시멘트 복합재료의 모니터링 적용가능성 확인
 - 외부염소 침투 및 수분흡수량에 따른 전기전도도 변화 확인
 - 시멘트 복합재료의 전기전도도 10~100 mS/m 범위에서의 염소 혼입에 따른 전도도 영향 확인
 - 시멘트 복합재료의 균열 모니터링 민감도 확인
- 정량적 연구성과물
 - 2년간 SCI(E)급 해외학술지 논문 4편 게재, 국내 등재학술지 논문 2편 게재, 국내학술대회 논문 2편 발표, 국내특허출원 2건

V. 연구목표 달성 및 효과

- 연구목표 달성정도
 - 염소침투 모니터링: 해수 농도 범위(NaCl 0~5%)의 염수 침투에 따른 모니터링 효율 R2 0.5 이상 (직접침투시험에 따른 전도성 변화 확인, 초기 염소량 1 wt%/cement 범위 측정에 따라 전기전도도 10배 이상 증가 확인)

- 시멘트 복합재료의 균열 모니터링 민감도 측정: 균열폭 0.2 mm 이상에서 시멘트 복합재료의 전기전도도 특성 결과 (직접균열시험에 따른 균열여부 확인: 오차범위 5% 이내, 0.2mm 범위 측정에 따라 전기전도도 1/2~1/10 배 증가 확인)
- 기술효과
 - 고전도성 시멘트 복합재료를 사용한 콘크리트의 균열과 내부 염소침투 모니터링 가능성 확인

VI. 연구성과 활용계획

- 기술적용분야
 - 이미 열화가 진행된 기설 건축물, 해안·수변에 위치한 기설/신규 교량구조물, 초고층·대형 건축물의 균열 및 염소침투 모니터링
 - 일반적인 모니터링이 불가능한 (해양) 플랜트, 원전구조물에 적용할 경우 파급력 증대 가능
- 파급효과
 - 콘크리트 구조물의 사용연한연장을 통한 CO₂ 저감
 - 첨단 콘크리트 구조물 시공기술의 건설경쟁력 강화 및 안정성 확보

영문 요약서 (SUMMARY)

- Background
 - Increased demands on the monitoring technique for reinforced concrete in realtime: Direct monitoring of crack propagation and nucleation, highly-stable measurement on chloride penetration, decrease in cost of sensors and monitoring sets
 - Overcome the technical limitations of conventional inspection methods for reinforced concrete structures
- Purpose
 - Developing the high electrical conductive (higher than 10 mS/m) cement composite containing carbon nanotube (CNT)
 - Evaluating monitoring feasibility of the composite against cracking and chloride penetratrion
- Concepts
 - Crack monitoring: CNT/cement composite with which embedded in RC structure may cracked along with the cracking of RC structures. The conductivity of the composite may drastically decreased with the crack and thus the cracking could be monitored by measuring the electrical conductivity of the composite.
 - Chloride monitoring: the electrical conductivity of solution may increase by increase in chloride contents in the solution. When the chloride ions penetrated to the RC structures and the CNT/cement composite embedded in that, the electrical conductivity of the composite may increase. The chloride attack could be monitored by measuring the electrical conductivity of the composite. Note that the conductivity of the CNT/cement composite were lower than chloride solution, while higher than pure water.
- Contents and results
 - Develop the CNT/cement composite with the high electrical resistance (higher than 10 mS/m) without applying the sonication process, which needed high cost: Low CNT contents needed: 0.3~0.6 wt.%/cement
 - Propose the position of the composite in RC structure: 2 probe method to measure conductivity, embedding positioning

- Confirm the feasibility of crack monitoring: Evaluate that the conductivity of the composite was decreased to $1/2 \sim 1/10$ from the initial states without cracking when 0.2 mm and wider crack open depth
- Confirm the feasibility of chloride monitoring: Evaluate that the conductivity of the composite was increased about 10 times by adding 1 wt.%/cement of chloride ions in the composite
- Expected contributions
 - Adopting of monitoring technique against crack and chloride for reinforced and prestressed concrete structures: novel and existed structures of building, tunnel, bridge
 - Applying the monitoring for marine plants, and nuclear power plant, where the conventional inspections could not be applied
 - Improve the service life of concrete structures: reduction of life cycle cost and CO₂ emission
 - Correspond about climate change and providing reasonable and economical sustainable residential environment, by considering the safety durable, energy efficient, environmentally friendly houses

CONTENTS

Chapter 1 Research Outline	14
1. Definition and area of research	14
가. Background	14
나. Definition of developed technology	18
다. Peculiarity	19
라. State-of-art of the research field	25
마. Differentiation of proposed study	28
Chapter 2 Contents and Results of study	29
1. Aim of study	29
가. Final goal	29
나. Particular study objects	29
2. Methodology	30
가. Research flow	30
나. Methodology details	30
3. Results	34
가. Summary	34
나. Part 1 : Development of high-conductive CNT/cement composites	35
다. Part 2 : Feasibility study of monitoring for cracking and chloride penetration of reinforced concrete by CNT/cement composite	39
Chapter 3 Research Achievements and Applications	55
1. Research achievements	55
가. Qualitative achievements	55
나. Quantitative achievements	55
2. Application plan	56
가. Install plan in concrete structure	56
나. Application fields	58
다. Utilization plans	60
Chapter 4 Ripple Effects	61
1. Socio-economic aspects	61
가. Reduction of CO ₂ emission by extending service life of structures	61
나. Safety assurance of structure	61
다. Predicted market size	61
2. Technical/academic aspects	62

Chapter 5 Needs of additional study	63
References	65
[Appendix]	68
1. Summary of research achievements	68
가. Qualitative achievements	68
나. Quantitative achievements	69
2. Technical database	71
가. Engineering properties of CNT/cement mortar fabricated without sonication process	71
나. Electrical properties of CNT/cement mortar fabricated without sonication process	79
References for Appendix	87

목 차

제1장 연구개발과제 개요	14
1. 연구개발의 정의, 범위, 특징	14
가. 연구개발 배경	14
나. 연구개발 정의 및 범위	18
다. 연구개발기술의 특징	19
라. 관련 분야의 국내외 기술개발 현황	25
마. 연구개발의 우수성 및 차별성	28
제2장 연구개발 수행 내용 및 결과	29
1. 연구개발 목표 및 내용	29
가. 연구개발 최종목표	29
나. 세부연구목표 및 연구내용	29
2. 연구수행 전략 및 방법론	30
가. 연구개발 흐름도	30
나. 연구개발단계에 따른 세부연구내용	30
3. 연구수행 결과	34
가. 연구수행결과 요약	34
나. 연구내용 1 : 고전도성 CNT/시멘트 복합재료의 개발	35
다. 연구내용 2 : CNT/시멘트 복합재료의 모니터링 적용가능성 확인	39
제3장 최종 연구성과 및 적용실적	55
1. 주요성과	55
가. 정서적 연구성과	55
나. 정량적 연구성과	55
2. 연구성과 활용방안	56
가. 구조물 설치계획	56
나. 기술 수요처	58
다. 개발성과품의 실용화 계획	60
제4장 연구성과의 파급효과	61
1. 사회 경제적 측면	61
가. 콘크리트 구조물의 사용연한연장을 통한 CO ₂ 저감	61
나. 첨단 콘크리트 구조물 시공기술의 건설경쟁력 강화 및 안정성 확보	61
다. 시장파급효과	61
2. 기술, 학술적 측면	62
제5장 추가연구 필요성	63

참고문헌	65
------------	----

[부 록]	68
---------------	----

1. 연구성과요약	68
가. 정량적, 정서적 성과	68
나. 성과리스트	69
2. 연구개발과정에서 수집한 과학기술정보 (관련기술 DB)	71
가. 소니케이션을 생략한 탄소나노튜브 혼입 모르타르의 유동적, 물리적 성능 검증	71
나. 소니케이션을 생략한 탄소나노튜브 혼입 모르타르의 전기적 특성 검증	79

기타 참고문헌	87
---------------	----

표 목 차

표 1-1 국내외 구조물의 대표적 붕괴사례	14
표 1-2 대표적인 기존 첨단 건전도 모니터링 기술	16
표 1-3 기술 기존 탄소재료 vs 탄소계 나노재료 혼입 시멘트 복합재료	20
표 2-1 CNT/시멘트 복합재료의 배합비 및 그의 전기 전도성	37
표 2-2 철근콘크리트 구조물의 허용균열폭 (mm)	40
표 2-3 Estimating equations for sodium chloride contents in CNT/cement composites	52
표 6-1 모르타르 배합비율	72
표 6-2 Properties of carbon nanotubes (CNTs)	80
표 6-3 CNT/시멘트 모르타르 복합체의 배합비와 모르타르 flow	80
표 6-4 CNT/시멘트 모르타르의 압축 강도와 압저항성 측정을 위해 가해진 최대 하중	82

그 립 목 차

그림 1-1 콘크리트 구조물 붕괴 사례 : 팔라우 Koror-Babeldaob Bridge (좌), 방글라데시 Rana Plaza (우)	15
그림 1-2 염소침투로 인한 해안지역 콘크리트 구조물의 철근부식 사례	15
그림 1-3(a) 기존 구조물 모니터링 기술의 한계1	17
그림 1-3(b) 기존 구조물 모니터링 기술의 한계2	18
그림 1-4 개발기술 개념도	19
그림 1-5 소니케이션 장비	20
그림 1-6 제안된 분산기법의 효과	21
그림 1-7 과제제안자가 개발한 초고전도성 CNT/시멘트 복합재료	21
그림 1-8 본 연구자에 의해 연구된 CNT 혼입에 의한 시멘트 복합재료의 전기저항	22
그림 1-9 제안된 균열 모니터링 메커니즘	23
그림 1-10 본 연구자에 의해 연구된 CNT/시멘트 복합재료의 변형측정	23
그림 1-11 본 연구자에 의해 연구된 CNT/시멘트 복합재료 센서의 현장적용	24
그림 1-12 전기전도도 Scale	24
그림 1-13 제안된 염소침투 모니터링 메커니즘	25
그림 2-1 제안실험내용-균열 모니터링	31
그림 2-2 과제제안자의 기존연구결과 - 균열이 발생하기 전 CNT/시멘트 복합재료와 외부응력간의 관계	32
그림 2-3 제안실험내용-PSC구조의 균열회복 모니터링 개념	32
그림 2-4 제안실험내용-염소침투 모니터링	33
그림 2-5 Effects of silica fume on strength of CNT/cement composite	35
그림 2-6 Specimen of CNT/cement composites	35
그림 2-7 Specimens for evaluating the effect of reinforcement on conductivity of CNT/cement composites in concrete structure	38
그림 2-8 Relative conductivities of CNT/cement composites embedded in mortar with reinforcement	39
그림 2-9 Schematic of partial connection between cracked CNT/cement composite	41
그림 2-10 Cracking of CNT/cement composite	41
그림 2-11 Measuring electrical conductivity of cracked CNT/cement composite	42
그림 2-12 Measurement of crack open depth on the CNT/cement composites	42
그림 2-13 Dimension of reinforced mortar beam (CNT/cement composite embedded)	43
그림 2-14 Specimen preparation	43
그림 2-15 Experimental setup for measuring the electrical conductivity of the composite embedded in reinforced mortar under bending cracking	44
그림 2-16 Experimental setup for imitating the prestressing	44
그림 2-17 Relationship between electrical conductivity of CNT/cement composites and their crack open depths	45
그림 2-18 Relationship between electrical conductivity of CNT/cement composites embedded in reinforced mortar and their crack open depths	46
그림 2-19 Electrical conductivities of CNT/cement composites embedded in reinforced	

mortar at different measuring condition	47
그림 2-20 Crack of CNT/cement composites embedded in reinforced mortar after compression as shown in Fig 2-15	47
그림 2-21 Schematic of conductivity change by polarization (ρ_p) and depolarization (ρ_{dp})	49
그림 2-22 Conductivities of CNT/cement composites with various sodium chloride contents	50
그림 2-23 Polarization factors of CNT/cement composites with various sodium chloride contents	51
그림 2-24 Depolarization factors of CNT/cement composites with various sodium chloride contents	51
그림 2-25 Actual vs. estimated contents of sodium chloride in CNT/cement composites	53
그림 3-1 균열 모니터링을 위한 CNT/시멘트 복합재료의 예상시공위치	56
그림 3-2 신규구조물을 고려한 CNT/시멘트 복합재료 설치방법 예시	57
그림 3-3 기존 CNT/시멘트 복합재료의 Electrode 설치	57
그림 3-4 기설구조물을 고려한 CNT/시멘트 복합재료 설치방법 예시	58
그림 3-5 기존 염해방지법	59
그림 3-6 외부전원방식 시공절차	59
그림 3-7 원전구조물에서 사용되는 PSC 구조	60
부록	68
그림 6-1 CNTs의 SEM 이미지	71
그림 6-2 0.6 wt.% of CNTs 함유 균지않은 모르타르	73
그림 6-3 0.6 wt.% of CNTs 함유 모르타르 파단면의 SEM 이미지	73
그림 6-4 모르타르 플로우 성질에 대한 CNTs의 영향	74
그림 6-5 W/B 50% 모르타르 파단면의 SEM 이미지	75
그림 6-6 모르타르 밀도(좌) 및 공극률(우)에 대한 CNTs의 영향	76
그림 6-7 모르타르 압축강도에 대한 CNTs의 영향 및 압축강도와 공극률의 관계	77
그림 6-8 전기 저항성 측정을 위한 실험 개요도와 실제 사진	81
그림 6-9 압저항성 측정을 위한 실험 설정	82
그림 6-10 CNT/시멘트 모르타르 복합체의 하중 재하 전 초기 전기 저항	83
그림 6-11 전기 저항 변화 vs. CNT/시멘트 모르타르 복합체에 반복 하중으로 재하한 응력	83
그림 6-12 하중 재하와 제거 후 CNT/시멘트 복합체 매트릭스 속 형태 변화	84
그림 6-13 CNT/시멘트 모르타르 복합체의 전기 저항 변화의 최댓값	85
그림 6-14 적용한 응력과 전기 저항 변화 사이 정점의 개요도	86
그림 6-15 CNT/시멘트 모르타르의 정점 변경	86

제1장 연구개발과제 개요

1. 연구개발의 정의, 범위, 특징

가. 연구개발 배경

20세기 이후 건설재료와 구조해석이론의 발달에 힘입어 건축·토목 구조물의 설계 및 시공 기술은 급속한 발전을 이루었다. 특히, 철근 콘크리트 구조는 공사비가 저렴하고 시공이 용이하면서도 강도와 내구성이 우수한 장점으로 인해, 전 세계적으로 수많은 구조물들이 이 구조를 적용하였다. 그러나 설계 및 시공, 운영 중의 여러 요인들로 인해, 콘크리트 구조물에 여러 종류의 손상이 발생할 수 있으며, 이러한 손상을 사전에 파악하지 못하여 붕괴까지 이어진 사례가 보고되기도 하였다¹⁾. 대표적인 콘크리트 구조물의 붕괴사례는 다음과 같다.

<표 1-1> 국내외 구조물의 대표적 붕괴사례¹⁾

국내	서울 와우아파트 (1970년 4월)	- 준공된 지 4개월 만에 붕괴, 33명 사망, 39명 중경상 - 준공을 앞당기기 위해 한겨울에 공사를 계속 하던 중 콘크리트 건물 벽에 균열이 발생, 붕괴로 이어짐
	청주 우암 상가아파트 (1993년 1월)	- 4층 건물 붕괴로 29명 사망, 48명 중경상 - 상가에서 발생한 가스폭발로 4층 건물이 붕괴 - 저층부의 콘크리트 부실시공으로 인해 사고가 확대됨
	삼풍 백화점 (1995년 6월)	- 건물의 완전 붕괴로 501명 사망, 937명 중경상, 6명 실종 - 부실시공 및 구조 무단변경으로 인해 건물이 취성붕괴됨
국외	팔라우 Koror -Babeldaob Bridge (1996년 9월)	- 두 섬을 잇는 준공 18년 교량 붕괴로 2명 사망, 4명 부상
	미국 미시시피 I-35W bridge (2007년 8월) ³⁾	- 4차선 교량 붕괴로 인해 7명 사망, 20여명 실종 - 콘크리트 구조부재의 부식과 피로손상으로 인한 취성붕괴
	방글라데시 Rana Plaza (2013년 5월)	- 8층건물 붕괴로 1,127명 사망, 2,500여명 부상 - 부실시공과 보강시설 부재, 무리한 증축으로 인함



그림 1-1. 콘크리트 구조물 붕괴사례: 팔라우 Koror-Babeldaob Bridge²⁾ (좌), 방글라데시 Rana Plaza (우)²⁵⁾

이러한 붕괴사고 이외에도, 이후 붕괴로 이어질 수 있는 구조물의 손상 및 균열에 대한 사례가 수없이 보고되고 있다. 특히, 균열부위를 통한 염소침투에 의해 콘크리트 구조물 내부의 철근이 부식되는 경우는 우리 주변에서도 흔히 찾아볼 수 있다. 따라서 물리·화학적 요인에 의한 콘크리트 구조물의 손상을 파악하기 위한 건전성 모니터링 기술에 대한 수요가 증가하고 있는 추세이다.

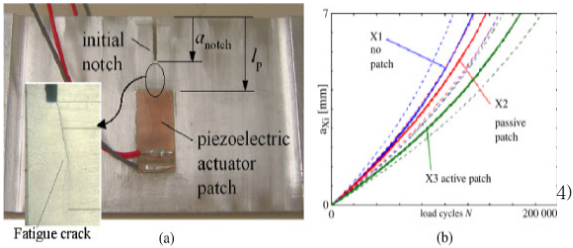
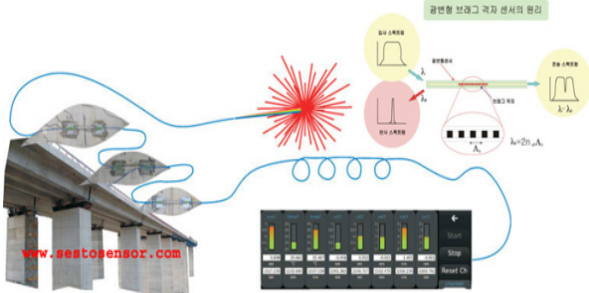
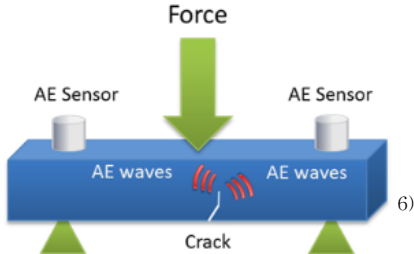
기존에는 구조물 건전성 평가를 위해 육안검사 및 슈미트 햄머 등을 이용한 재래식 비파괴 기법을 사용하였다. 그러나 이러한 재래식 방법은 평가자의 숙련도에 의해 정확도가 크게 영향을 받으며 동시에 눈에 보이지 않는 구조내부의 손상을 발견하여 구조물의 건전성을 평가하는 것이 불가능하다¹⁾.

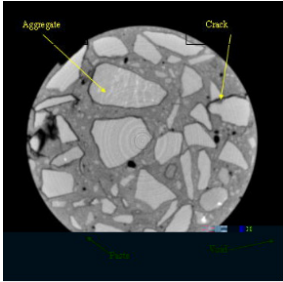
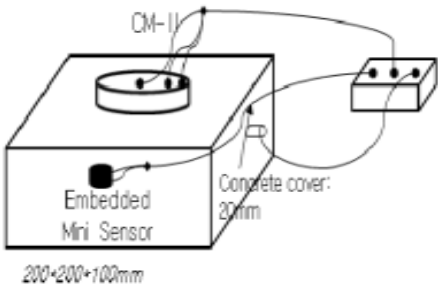


그림 1-2. 염소침투로 인한 해안지역 콘크리트 구조물의 철근부식 사례^{9,10)}

최근 기술의 발달로 인해 다양한 종류의 첨단 건전도 모니터링 기법이 개발되고 있다. 대표적으로는 압전(Piezoelectric) 센서를 활용한 균열탐사, 광섬유의 일종인 FBG (Fiber bragg grating) 센서를 이용한 변형률 측정 등이 있다. 그러나 이들 첨단기술은 주로 강구조 (Steel structure) 혹은 복합구조 (Composite structures)에 사용하기 위해 개발될 것들로서, 콘크리트 구조에 실제로 적용하기에는 어려움이 존재한다. 첨단기술의 내용과 각각의 기술의 한계를 다음 표에 나타내었다.

<표 1-2> 대표적인 기존 침단 건전도 모니터링 기술

종류	개념	기술의 한계
압전소자 (Piezoelectric) 센싱	- 압전소자를 이용해, 미세진동을 발생시키면, 균열 건너편에서 또다른 압전소자가 그 미세진동을 센싱할 수 있음 - 균열이 있을 경우 미세진동의 파장이나 진동에너지가 변화하는데, 이를 측정함 	- 콘크리트에 적용이 곤란 - 균열이 발생할 위치를 예측해야 함 - 균열의 크기가 클 때만 측정가능 - 온도에 따른 Error 가 큼 - 센서 부착 지점 및 개수의 제한 - PZT 센서 자체의 수명이 짧음 (대략 1년)
광변형 브레그 격자 (FBG) 센싱	- 격자형 광센서를 콘크리트 구조물에 매립, 콘크리트 구조물의 변형률을 기반으로 균열 여부를 확인 	- 변형률을 기반으로 균열여부를 '추측'하는 방법이기 때문에 정확히 균열이 발생했는지는 알수 없음 - 센서의 빈번한 고장 및 오작동, 센서의 탈락
음향방출 (Acoustic emission, AE) 센싱	- 초소형 마이크를 이용해 균열이 발생할 때의 소리를 측정 	- 소음이 큰 실제 현장에서는 적용이 불가능 - 마이크 및 음향정보처리장치가 매우 복잡 - 마이크의 손상위험이 큼

CT or X-ray, Lazer 스캔	- 휴대용 CT/Xray/레이저 스캔을 이용해 콘크리트 구조물의 내부 균열을 파악 	- 콘크리트 균열의 폭이 매우 가늘 경우, 매우 고가의 장비를 사용할 때만 균열 측정이 가능 - 실시간 균열 발생 여부는 알 수 없음 - 스캔이 가능한 위치에 서만 적용가능 (제한적 측정위치 및 범위)
분극저항법 (철근부식 모니터링을 위한 매립센서)	- 소형 전기전도도 Probe를 철근에 매립하여 철근 콘크리트의 분극저항을 측정함으로써 철근의 부식여부를 판단 	- 철근이 부식되었을 때는 이미 늦음 - 내부의 염소량을 측정할 수 있는 방법은 부재함 - 염소에 노출된 콘크리트의 전기전도도는, 염소량/내부수분량/경계조건 및 구조형상 등에 의해 변화하기 때문에 일반화 하기 어려움

이와 같은 침단 모니터링 기술의 한계를 요약하면 다음과 같다.

- 균열의 직접 모니터링이 불가능: 대부분의 모니터링 방법이 균열자체를 측정하는 것이 아닌 변형률을 기반으로 균열을 유추하는 방법이므로 신호와 정보의 처리가 곤란함
- 센싱 위치 및 센서 개수의 제한: 구조물의 경우 모니터링이 요구되는 범위가 넓기 때문에 제한된 지점에 설치된 센서의 계측만으로는 구조물 전체의 건전성을 평가하기 곤란하며, 가격 문제로 인해 센서 개수에도 제한을 받음

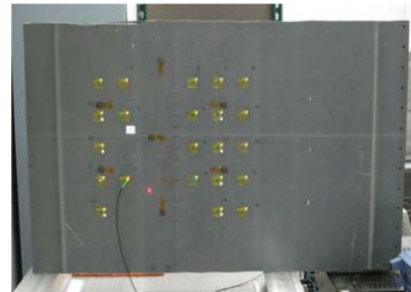


그림 1-3(a). 기존 구조물 모니터링 기술의 한계¹⁸⁾: 변형률 기반 균열측정이므로 균열의 직접적인 측정이 곤란 (좌), 고가의 센서를 다량 사용해야 하므로 센싱위치 및 개수가 제한됨 (우)

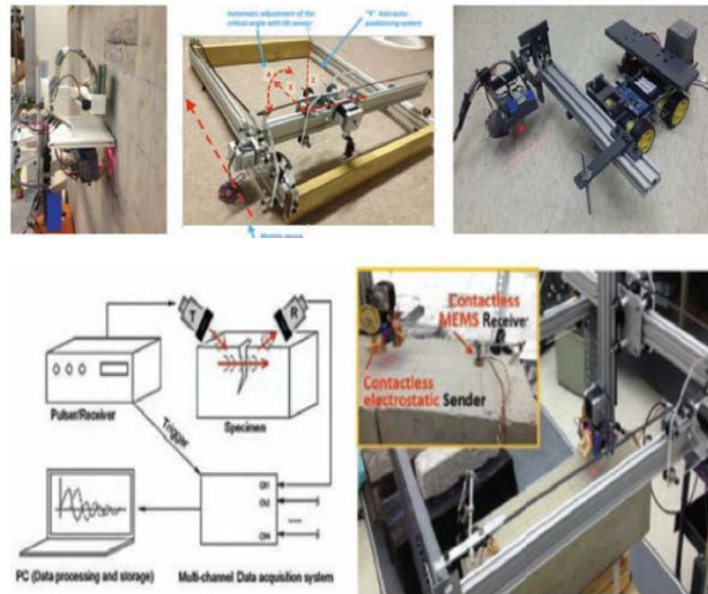


그림 1-3(b). 기존 구조물 모니터링 기술의 한계²⁴²⁾: 첨단 모니터링 기술의 경우 비접촉식 기술을 적용한다 해도 복잡한 형태의 장비가 필요할 뿐 아니라, 측정된 신호 역시 복잡하기 때문에 신호처리 및 노이즈 필터링 작업이 추가적으로 필요함

나. 연구개발 정의 및 범위

본 연구는 지금까지 시도되지 않았던 새로운 형태의 모니터링 기술을 개발하기 위한 것으로써, 건설분야에서는 사용이 전무한 첨단소재인 탄소나노튜브 (Carbon nanotube, CNT)를 혼입한 고전도성 (10 mS/m 이상) 시멘트 복합재료를 사용해 콘크리트의 균열과 내부 염소 침투 여부를 동시에 모니터링하는 방법을 개발 하는 것을 최종 목표로 한다. 특히 본 연구자가 기존에 연구해 온 CNT-나노입자 강제식 분산법(Intermixing method)을 사용할 경우 저가의 단순한 공법으로 매우 높은 전기전도도를 갖는 시멘트 복합재료를 제조할 수 있으며⁹⁾, 본 연구에서는 이렇게 제조된 고전도성 시멘트 복합재료를 모니터링을 위한 센서로서 활용한다.

본 연구의 개념은 다음과 같다.

- 모니터링 방법: 고전도성 CNT/시멘트 복합재료를 콘크리트에 매설 혹은 표면에 흠을 파고 설치 한 후 전기전도도를 모니터링
 - 균열 모니터링 개념: 콘크리트 구조에 균열이 발생할 때 CNT/시멘트 복합재료에도 균열이 발생 (같은 재료이므로 동일거동함), 따라서 CNT/시멘트 복합재료를 통해 전기가 통하지 못하게 되므로 전기전도도가 급격하게 낮아지게 되며 이를 모니터링 하여 균열발생여부를 검증
 - 염소침투 모니터링 개념: 염분이 녹아있는 물은 전기전도도가 매우 높음, 따라서 콘크리트 구조에 염소가 침투할 경우 CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도가 높아지며 이를 모니터링 하여 염소의 침투여부를 검증



그림 1-4. 개발기술 개념도

다. 연구개발기술의 특징

① 시멘트 복합재료 내에서의 CNT 활용가능성

- CNT/시멘트 복합재료의 가격적/성능적 이익: 최근 첨단재료에 대한 수요의 증가와 기술개발로 인해 CNT 역시 급격한 가격감소가 현실화 되었으며 (10년간 약 1/10 수준), 이로 인해 건설분야에서도 CNT를 활용할 수 있는 가능성이 확보되었다²⁰⁾. 또한, CNT는 재료자체의 가격은 비싸지만 극소량만을 사용해도 충분한 성능을 확보 할 수 있기 때문에 결과적으로 시멘트 복합재료 내 CNT 활용으로 인한 가격적 부담은 거의 없는 편이다. 특히, 기존에 시멘트계 재료의 전도성 확보를 위해 사용되었던 흑연, 코크스 등의 탄소재료를 CNT와 비교할 경우 CNT가 오히려 가격경쟁력을 갖게 되었다.

<표 1-3> 기술 기존 탄소재료 vs 탄소계 나노재료 혼입 시멘트 복합재료²⁰⁾

비교지표	기존 전도성 탄소재료	탄소나노튜브 (CNT)
혼입량 (시멘트 무게대비)	- 일반흑연 분말: ~50 % ¹⁴⁾ - 토상흑연 입자: ~ 80% ¹⁵⁾ - 코크스 분말/입자: ~100% ¹⁶⁾	- ~1.0 % (본 연구진 개발) ¹⁹⁾
전기저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	- 최소 $10^1 \sim 10^3$ ³⁻⁵⁾	- 최소 $10^1 \sim 10^3$ ¹⁹⁾
강도	- 압축강도 20~60 % 저감 ¹⁷⁾	- 압축강도 저감 없음 ¹⁹⁾ (경우에 따라 증가)
압저항특성 (Piezoresistivity)	- 부족 혹은 전무 ¹⁸⁾	- 우수 ²⁰⁾
동일전기전도도를 고려한 탄소재료가격	- 단위시멘트량 (kg) 당 <u>640원</u> (토상흑연 80% 혼입기준)	- 단위시멘트량 (kg) 당 <u>400~600원</u> (탄소나노튜브 0.6% 혼입기준)

참고: 재료 가격 - 토상 흑연: 800원/kg¹⁵⁾, 다중벽 탄소나노튜브 6~10만원/kg (이후 4만원대 까지 떨어질 것으로 보임)

- 일반적인 방법으로는 CNT의 분산이 곤란: 이러한 가격적 장점을 가지고 있는 CNT를 시멘트에 혼입하는데 가장 어려움이 되는 것은 바로 분산성이다. CNT는크기가 매우 작기 때문에 강한 van der Waals력으로 인해 서로 끌어당기는 성질이 있을 뿐 아니라, 길이가 매우 길어서 각 섬유 간 엉킴이 쉽게 발생한다.
- 기존 분산기법의 한계: 기존에는 CNT와 대량의 계면활성제(Surfactant)를 넣고 미진동 발생기를 이용해 섬유에 미진동을 주어 CNT가 서로 떨어지게 만드는 소니케이션 (Sonication)을 활용하였다. 그러나 이러한 소니케이션 기법은 실용화시키기에 몇가지 문제가 존재한다²⁰⁾. 1) 장비가 대형화되기 어렵다. 2) 복잡한 절차가 필요하다. 3) 소니케이션에 소요되는 시간이 매우 길다. 4) 사용되는 계면활성제가 시멘트와 배합 시 AE제 역할을 하여 기포를 발생시키고, 이로 인해 시멘트 복합재료의 강도와 내구성이 감소한다.



그림 1-5. 소니케이션 장비²⁰⁾

- 새롭게 제안된 분산기법: 본 연구자는 지난 2009년부터 시멘트 매트릭스 내 CNT 분산방법에 대해 연구에 왔으며, 그 결과 실리카폼 등의 나노입자를 CNT와 동시에 섞는 강제식 배합법(Intermixing method)을 사용할 경우 CNT를 효과적으로 분산시킬 수 있다는 것을 확인 하였다²⁰⁾. 이 방법을 사용할 경우, 강도 및 내구성의 문제 없이 전기전도도를 효과적으로 확보할 수 있었다²⁰⁾.

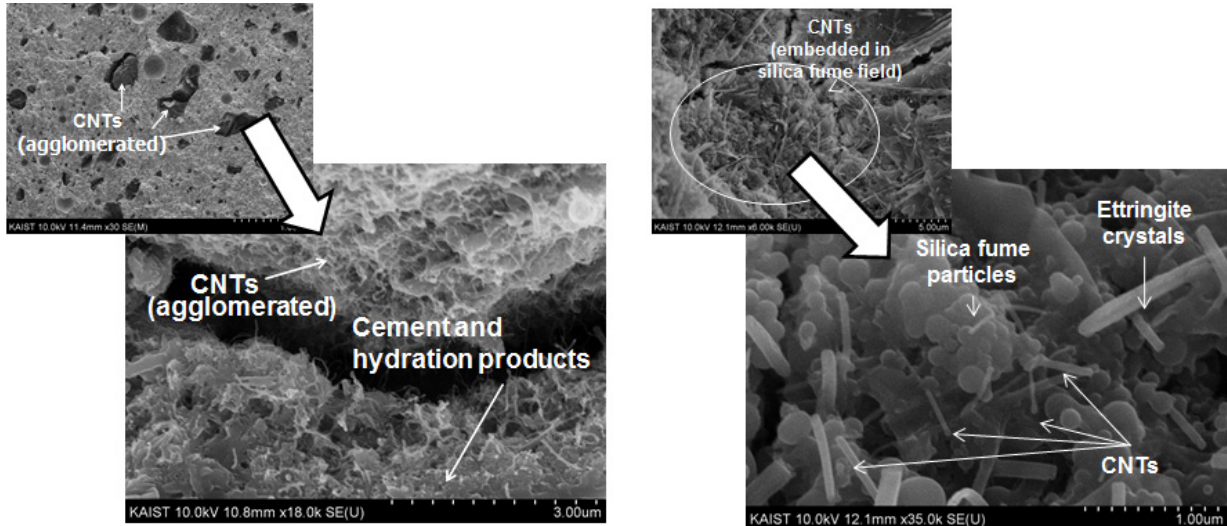


그림 1-6 제안된 분산기법의 효과: 기존의 분산방법을 사용한 경우의 CNT 뭉침 (좌), 새로운 방법에 의한 CNT분산 개선 (우)²⁰⁾

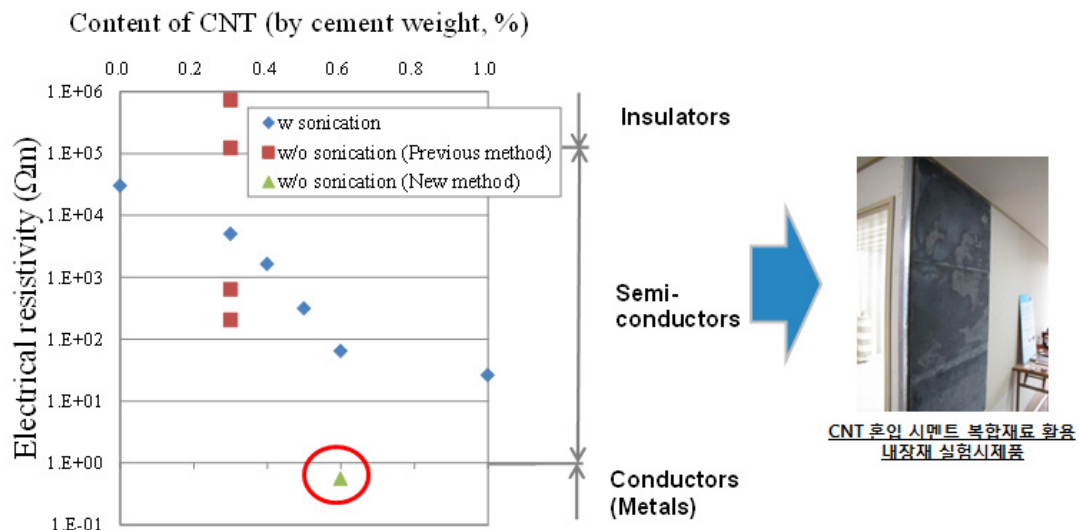


그림 1-7. 과제제안자가 개발한 초고전도성 CNT/시멘트 복합재료: 분산성 개선에 의해 전기 전도도가 금속과 유사한 수준의 CNT/시멘트 복합재료를 개발할 수 있었으며 (좌), 이를 활용하여 전자파 차폐용 패널에 활용함 (우)²⁰⁾

② 균열 모니터링의 실현가능성

- 고전도도(10 mS/m 이상)의 필요성 : 콘크리트 내에서 전기를 전도할 수 있는 구성 요소가 물 뿐이기 때문에, 시멘트 복합재료는 물에 의해 전기전도도가 크게 변화된다²¹⁾. 그러나 CNT를 혼입할 경우, 전기전도도가 물에 비해 높은 CNT를 통해 전기가 통과하게 되므로 CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도는 물에 의해 영향을 적게 받는다. 실험적으로 확인한 결과, 이 복합재료의 전도도를 10 mS/m 이상으로 높일 경우 물에 의한 영향을 전혀 받지 않게 된다²¹⁾. 따라서 본 기술을 센서로 사용하기 위해서는 10 mS/m이상의 전도도를 갖는 CNT/cement 복합재료가 필요하다.
- 균열 모니터링 (Crack monitoring): 일반 콘크리트는 건조상태 일 때와 수분포화상태일 때 전기전도도가 약 10^7 배 이상 차이가 발생한다²¹⁾. 따라서, 전기전도도가 급격하게 줄어드는 것을 측정한다 하더라도 그것이 건조로 인한 것인지 균열로 인한 것인지 판단하기가 매우 어렵다. 그러나, 고전도성 CNT/시멘트 복합재료는 수분에 의해 전기전도도가 변화하지 않기 때문에, 고전도성 복합재료의 전기저항이 급격하게 줄어드는 것은 오로지 균열 때문이다. 따라서 정확한 센싱이 가능하다. 특히, CNT/시멘트 복합재료는 콘크리트와 동일거동을 하기 때문에 콘크리트와 동일한 위치에서 균열이 발생하므로, 콘크리트의 균열을 정확히 파악하는 것이 가능하다. 또한, 만약 제조된 CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도에서 어느 정도의 편차가 존재할 경우에도, 균열에 의한 전기전도도 소멸은 매우 확실한 값의 형태로 나타날 것이기 때문에 신뢰도가 높은 측정방법이다. 그리고, 철근에 균열이 도달하기 전에 모니터링을 할 수 있다는 장점이 있다.

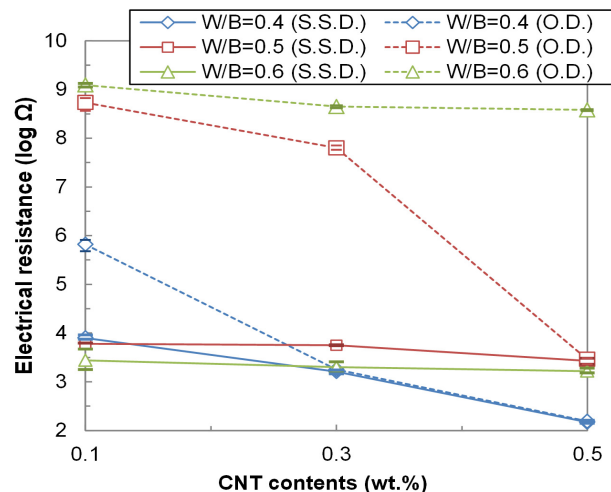


그림 1-8. 본 연구자에 의해 연구된 CNT 혼입에 의한 시멘트 복합재료의 전기저항: W/B와 CNT 함량을 조절하여 전기저항을 낮추 되면, 시멘트 복합재료가 건조된 상태일 때 (O.D.)와 포화된 상태일 때 (S.S.D.) 전기저항 차이가 없어짐²¹⁾, 즉, CNT/시멘트 복합재료의 전도성이 높아지면 콘크리트 내 함수율에 의한 전도도 교란을 제거할 수 있음

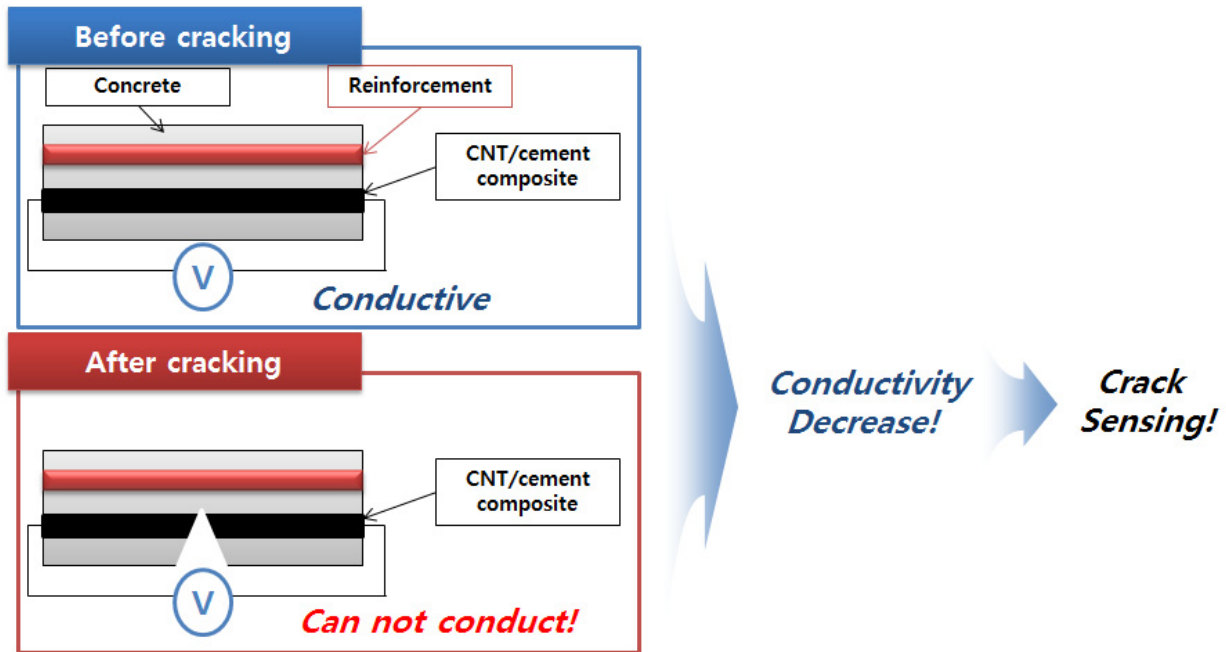


그림 1-9. 제안된 균열 모니터링 메커니즘

- 변형 측정(Strain sensing): 동시에 구조물에 대한 변형측정이 가능할 것으로 기대된다. CNT를 혼입한 복합재료는 CNT의 Tunnelling effect로 인해 변형에 따라 저항이 변화하는 특성(압저항특성, Piezoresistivity)을 갖는다. 본 연구진에 의한 기존 연구결과, 고전도성 CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도 변화를 측정할 경우 상당히 정확한 수준으로 변형률을 계산 할 수 있음을 확인하였다²¹⁾. 따라서, 본 연구를 통해 콘크리트에 일정한 형태로 설치된 고전도성 CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도 변화 측정을 통해 콘크리트 구조물의 변형률을 계산 할 수 있을 것으로 판단된다. 특히, 이 전기전도도 값은 위에 언급한 것과 같이 수분에 의해 변화하지 않기 때문에 상당히 효과적인 방법일 것으로 기대된다.

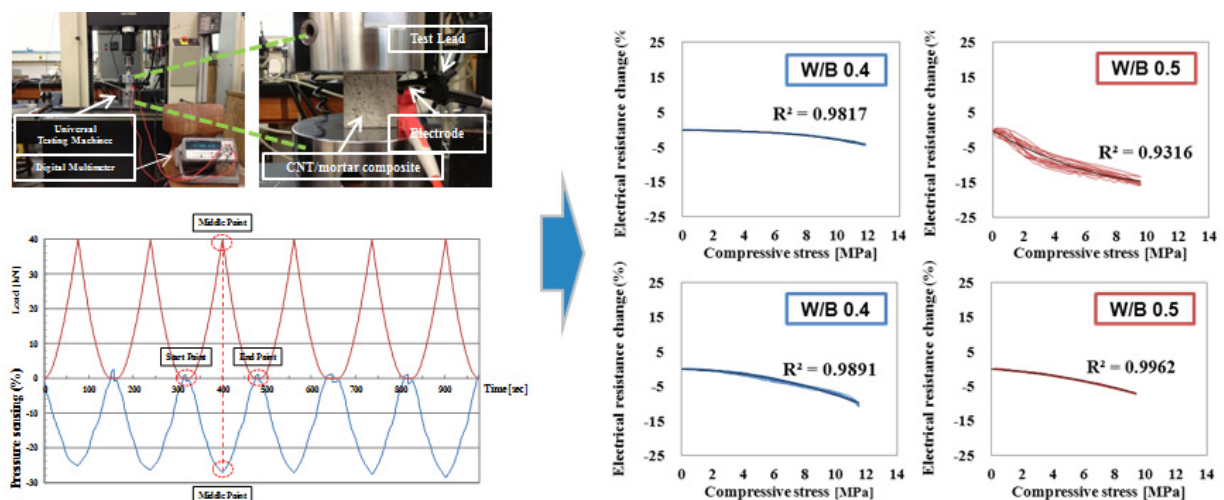


그림 1-10. 본 연구자에 의해 연구된 CNT/시멘트 복합재료의 변형측정: 고전도도 배합의 경

우 매우 정확한 수준으로 변형률과 전기전도도간의 상관관계가 발생²⁰⁾, 즉, 고전도성 CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도 변화 측정을 통해 정확한 수준으로 변형률을 계측할 수 있음

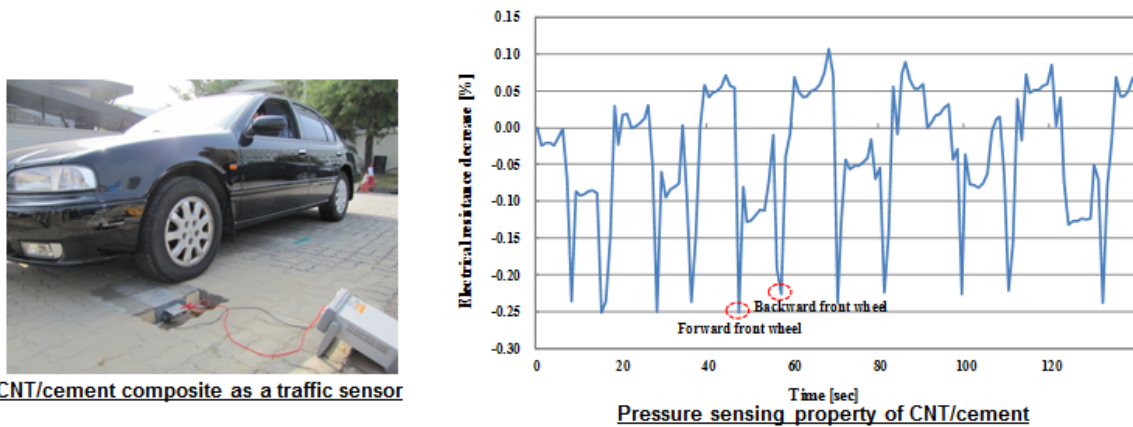


그림 1-11. 본 연구자에 의해 연구된 CNT/시멘트 복합재료 센서의 현장적용: 고전도도 배합을 활용하여 차량하중을 측정²⁰⁾

③ 염분침투 모니터링의 실현가능성

- 10 mS/m 이라는 값과 염소 측정: 물에 전해질 이온이 용해될 경우 전기전도도가 증가한다. 일반적인 물에 비해 해수와 같은 전해질 용액은 전기전도도가 약 100배에서 10,000배 수준으로 높다. 만약, CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도가 일반적인 수분과 해수의 가운데 수준일 경우, 복합재료 내 단순히 물이 침투하면 전기전도도에 영향이 없으나 염분이 침투하면 전기전도도가 증가하게 된다. 이 때 일반 물과 해수 사이의 전기전도도 값이 약 10 mS/m 수준이다. 따라서 10 mS/m 급 고전도성 CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도가 증가하는 정도를 측정함을 통해 콘크리트내 염분을 추정하는 모니터링 방법을 제안하고자 한다.

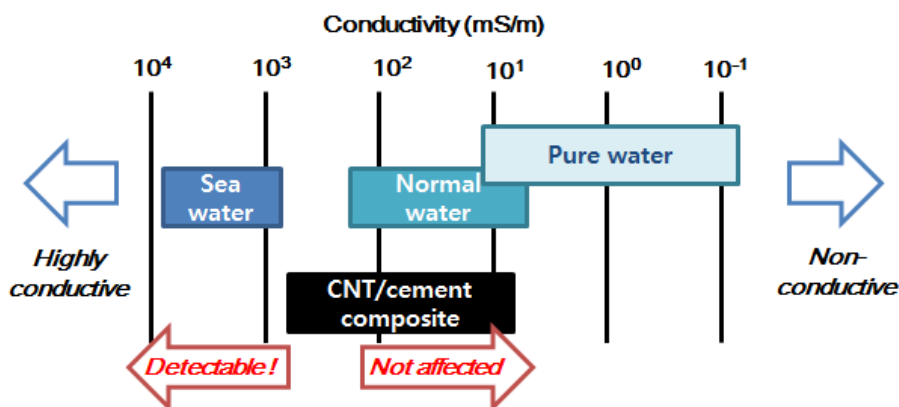


그림 1-12. 전기전도도 Scale^{22,23)}: 제조된 CNT/시멘트 복합재료는 일반 물보다는 전기전도도가 높고, 해수와 같은 염분이 포함된 물 보다는 전기전도도가 낮다. 따라서, CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도가 이 가운데 수준일 경우, 복합재료 내 단순히 물이 침투하면 전기전도

도에 영향이 없으나 염분이 침투하면 전기전도도가 증가하게 된다. 이 때 일반 물과 해수 사이의 전기전도도 값이 약 10 mS/m 수준이다.

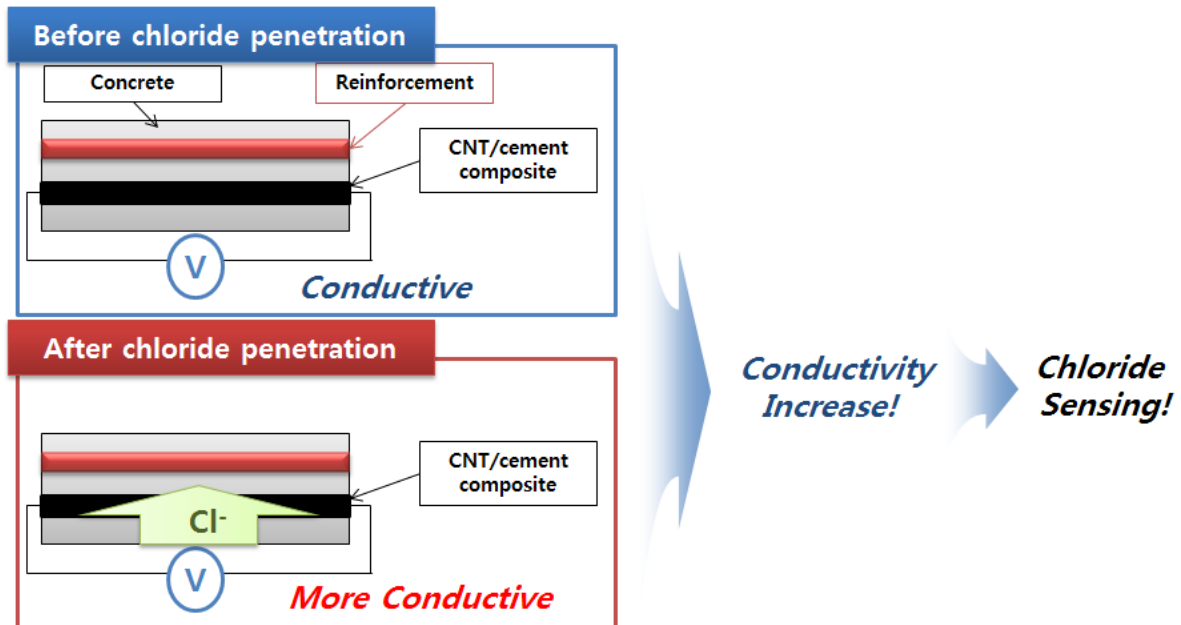


그림 1-13. 제안된 염소침투 모니터링 메커니즘

라. 관련 분야의 국내외 기술개발 현황

① 국가 연구개발사업 유사연구 실적

부처명	사업명	과제명	예산 (단위 : 억원)	비 고
교육과학 기술부	기본연구 지원사업	나노 하이브리드 고분자 압전소재 개발	1.61	서울대학교 (‘09.05~’12.04)
교육과학 기술부	핵심연구 지원사업	탄소나노튜브를 활용한 기능성, 초고강도경량 콘크리트 개발	2.93	한국과학기술원 (‘09.05~’12.02) (본 연구자가 참여연구원임)
교육과학 기술부	미래기반 기술개발	다기능성 탄소나노튜브 나노복합체의 합성공정과 특성 연구	3.00	한국과학기술원 (‘08.06~’12.05)
미래창조	한국과학	초대형 구조체 적용을 위한	0.55	한국과학기술원

과학부	기술연구 운영비지원 (0.5)	초고강도-경량 건설재료 개발		(‘09.01~‘10.12) (본 연구자가 참여연구원임)
중소기업청	중소기업 상용화 기술개발지원	초대형 구조물 시공을 위한 CNT 혼입 기능성 콘크리트 개발	2.70	케미우스코리아 (‘10.06~‘12.05)
미래창조 과학부	일반연구자 지원	고성능 탄소나노튜브 보강 시멘트 복합체의 제조 및 재료특성 규명	1.53	대구대학 (‘12.5~‘15.04)

- 기존 연구과제의 대상기술은 주로 1) 강도증진, 2) 발열 등의 분야임
- 균열 센싱과 염소 측정 등에 대한 내용은 전무하므로, 본 과제는 차별성을 지님

② 국내외 관련 기술보유기관 및 기술현황

국가	기관 및 기술보유자	기술주제	내용
국외	Kuraray Co., Ltd.	탄소나노튜브가 코팅된 섬유를 직조한 발열시트	- MWNTs를 폴리에스터 섬유에 코 팅한 후 직조하여 가볍고, 유연하며 에너지 효율이 향상된 시트를 개발
	Future Carbon	탄소나노튜브를 코팅한 차량 실내 온도조절	- MWNTs를 폴리머에 분산하여 패 널형태로 제작. 자동차 발열 내장재, 풍력발전 유닛의 용설 컴포넌트, 주 택 난방을 위한 내장재로 사용 가능
	University of Houston	탄소나노섬유 종이가 부착된 자가발열 콘크리트 부재	- 탄소나노섬유 종이를 콘크리트 하단 에 부착하고 전극을 연결하여 20V/6.4W의 에너지로 콘크리트위의 눈을 녹이는 컴포넌트를 개발
	North Dakota State University	탄소나노튜브 혼입 시멘트 복합체를 이용한 무선균열센서	- CNT를 소니케이션을 통해 분산 한 후, 이를 몰드에 넣고 CNT/시멘트 복합재료를 제작. 이를 콘크리트 내에 설치한 후 무선송신기를 이용해 전도성 균열을 분석 (본 제안기술과 가장 유사)
	University at Buffalo, The state university of New York	탄소섬유가 혼입된 폴리머기반 자가발열체	- 저전압(~5V)에서도 30~100℃까지 발 열하는 섬유강화 폴리머 복합체를 개 발. 도로의 용설재, 주택 난방을 위한 내장재로 사용 가능
국내	한국과학기술원 (이전 본 연구자의 연구기관)	탄소나노튜브 혼입 기능성 건설재료 개발	- 시멘트 재료에 MWNTs를 분산시키 는 기술을 확보하여 기계적/전기적 성 능이 우수하게 개선된 MWNTs/시멘

			트 복합체 개발
	KETI(한국전자부품연구원)	탄소나노튜브 네트워크를 코팅한 발열유리	- MWNTs 등의 탄소나노재료가 혼합된 페이스트를 유리에 코팅하여 50V 이내의 전압에서 100℃까지 온도가 상승하는 투명발열체 개발
	(주)화진	전도성잉크를 코팅한 발열체	- 건물창호 등에 활용될 수 있는 발열 CNT 발열체의 개발 및 적용을 추진 중

③ 결론

- CNT계 복합재료를 활용하는 기술은 주로 1) 강도증진, 2) 발열 등의 분야임
- CNT/Cement 복합체 제조 관련 국외논문은 총 926편으로 2000년도 중후반부터 최근까지 활발한 연구가 진행되고 있음 (연평균 성장률 27 %). 국내 연구진에서도 2004년부터 2014년까지 71편의 논문이 발표되었으며 연평균 6%의 성장률로 꾸준한 증가추세를 보여주고 있음
- CNT 복합체관련 국가별 연구의 최상위 그룹은 중국과 미국으로 각각 290편과 233편의 논문을 발표하여 관련연구 분야 허브국가로 유추할 수 있음, 조사기간 동안 우리나라에서도 총 71편 발표하여 전 세계 3위의 논문발표순위를 나타냄
- 국내의 CNT 시멘트 복합재료의 제조 및 활용에 대한 연구결과는 본 제안자와, 본 제안자가 속해있던 기관에서 수행한 연구임
- 한국 (17건)과 미국 (7건)을 제외한 일본, 국제특허, 유럽의 특허출원건수 빈도수는 상대적으로 적어 큰 경향성을 확인할 수 없었음
- CNT/Cement 복합체 제조 관련 특허의 출원동향을 살펴보면, 2000년 중반 이후 최근까지 한국을 중심으로 점진적으로 증가하는 추세를 보여주고 있음
- 2007년을 기점으로 매년 2건 이상의 특허가 출원되고 있으며 특히 2011년 6건의 특허가 출원되면서 가장 높은 수준의 특허출원을 달성함 (대부분이 본 제안자와, 본 제안자가 속해있던 기관에서 출원함)
- 따라서 기 연구에 관한 기술연구 수준이 상대적으로 낮음을 예상할 수 있음과 동시에 기술선점을 통해 높은 수준의 특허권 확보를 기대할 수 있음
- CNT/시멘트 복합재료를 활용해 콘크리트 균열을 측정하는 기술이 North Dakota State University에서 개발되었으나, 본 제안기술과 달리 복합재료 제조에 소니케이션을 사용했으며, 함수율에 의한 전기전도도 영향도 고려하지 않는 등의 기술적 한계가 존재

마. 연구개발의 우수성 및 차별성

제안연구내용은 다음의 세 가지 Keyword의 측면에서 그 창의성·도전성이 있다.

- Keyword 1: 독창성 - 균열/염소센싱에 대한 최초 시도, 기타 성능적 이익
- Keyword 2: 고난이도 - 고전도성 CNT 복합체 제조기술 개발
- Keyword 3: Nano-Technology 융합 - CNT 활용 건설재료 활용분야의 확대

Keyword	내용
독창성	● CNT 시멘트 복합체 내의 함수율의 영향을 고려하여 콘크리트 균열 모니터링을 하는 것은 아직까지 보고되지 않음 (CNT 시멘트 복합체를 이용해 콘크리트 균열을 센싱하고자 하는 시도는 기존에 미약하게 이루어졌으나 (Saafi, 2009), 일반적으로 함수율에 대한 고려는 하지 않았기 때문에 기술의 실용성이 부족²³⁾) ● 염소센서로서 전도성 시멘트 복합체를 사용하는 최초시도 ● 콘크리트와 같은 시멘트 복합재료를 사용하므로 성능적 이익이 발생 - 콘크리트와 복합재료가 동일거동을 하므로 균열을 정확하게 파악 (모니터링 방법 중 균열을 정확하게 파악하는 유일한 방법) - 염소를 콘크리트에서 직접 측정 할 수 있는 유일한 방법 - 시멘트계 재료이므로 내구성이 콘크리트와 유사함 ● 복잡한 신호처리가 필요 없이 전도도만 측정하면 되므로 기술 적용이 용이
고난이도	● 세계 최고수준의 전기전도도 확보 (10 mS/m 이상) ● 최소량의 CNT를 사용: 시멘트 무게 대비 1.0 wt.% 대에서 전도성을 확보함 (기존 기술에서는 1.5~3 wt.% 사용)²³⁾ ● 콘크리트 내 염분 침투 메커니즘은 매우 복잡함 - 염분이 복합재료 내에 침투될 때, 침투면 부위에서는 농도가 높고 그 반대부위에서는 농도가 낮기 때문에 이에 대한 고려가 필요 - 염분이 복합재료 내에 고정(Chloride binding)될 경우에 대한 고려가 필요 - 염분이 침입시, 건조상태/습윤상태에 따른 전기전도도 영향에 대한 고찰이 필요 - 콘크리트 부재와 그에 설치된 CNT/시멘트 복합재료간의 염소침투량 차이에 대해서도 고찰이 필요
NT 융합	● 본 연구를 통해 CNT 활용 건설재료기술의 확장이 가능 - 기존의 기술은, 대부분 물리적 특성을 개선시키기 위한 목적임 - 다기능성 건설재료에 대한 수요가 증가하고 있음 - NT 기술 활용 건설재료에 대한 새로운 시장 개척이 가능

제2장 연구개발 수행 내용 및 결과

1. 연구개발 목표 및 내용

가. 연구개발 최종목표

본 연구는 지금까지 시도되지 않았던 새로운 형태의 모니터링 기술을 개발하기 위한 것으로써, 탄소나노튜브 (Carbon nanotube, CNT)를 혼입한 고전도성 시멘트 복합재료를 사용해 콘크리트의 균열과 내부의 염소침투 여부를 동시에 모니터링하는 방법을 개발 하는 것을 최종 목표로 하였다. 세부 연구목표 및 세부 성능지표는 다음과 같다.

- 고전도성(10 mS/m 이상) CNT/시멘트 복합재료 개발: CNT-나노입자 강제식 분산법 (Intermixing method)을 사용함을 통해 저가의 단순한 공법으로 매우 높은 전기전도도를 갖는 시멘트 복합재료를 제조
 - 고전도성 CNT/시멘트 몰탈, /시멘트 페이스트의 배합기법 일반화
 - CNT-나노입자 강제식 분산법(Intermixing method) 사용: 소니케이션 과정 생략
 - CNT 혼입량 한계: 시멘트 무게 대비 1 wt.% 이하
 - 2 Probe method를 이용한 전기전도도 측정하여, 전기전도도 10 mS/m 이상
 - ASTM C39 기준 활용하여 압축강도 20MPa 이상임을 확인
- 고전도성 CNT/시멘트 복합재료의 균열/염소침투 모니터링 적용가능성 확인:
 - 콘크리트 구조에서의 균열 발생과 복합재료의 전도성 변화 관계 검증
 - 복합재료 내 염소량에 따른 전기전도도 변화관계 검증
 - 자체적인 실험설계를 통해 균열모니터링 가능성 및 염소침투 모니터링 가능성을 검증

나. 세부연구목표 및 연구내용

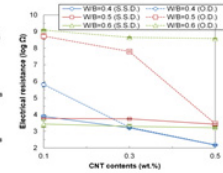
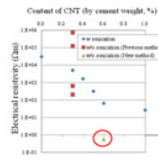
연구목표	주요연구내용
■ 고전도성 CNT/시멘트 복합재료 개발 -전기전도도 10 mS/m 이상 -CNT 혼입량 한계: 시멘트 무게 대비 1 wt.% 이하	- 배합비 설정: 전도도의 Percolation threshold를 고려한 CNT 혼입량 및 W/B 결정 (배합에 따른 전도성 측정) - 콘크리트 구조에 대한 설치방법 결정: 콘크리트 외부 설치를 위한 무수축형 시멘트 복합재료 개발 (후설치식 복합재료의 수축/팽창 및 균열 발생가능성 확인) - 최적 설치방법 결정
■ CNT/시멘트 복합재료의 모니터링 적용가능성 확인 -균열 모니터링 -염소침투 모니터링	- RC(Reinforced concrete)의 균열 모니터링 가능성 확인 - PSC (Prestressed concrete)에서의 적용성 확인 - 일반 Chopped carbon fiber(탄소단섬유)와 CNT간의 균열 모니터링 적용가능성 비교 - 외부염소 침투 및 수분흡수량에 따른 전기전도도 변화 확인

2. 연구수행 전략 및 방법론

가. 연구개발 흐름도

개념정립 및 기초실험

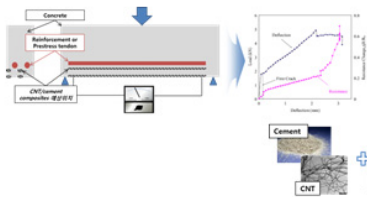
1단계(2차년도): 전도성(10 mS/m 이상) CNT/시멘트 복합재료 개발



- 배합비 설정
- 콘크리트 구조에 대한 설치방법 결정
- 최적 설치방법 결정

기본성능 검증 및 시스템 검증

2단계 (2차년도): CNT/시멘트 복합재료의 균열/염소침투 모니터링 적용가능성 확인



- RC(Reinforced concrete) 균열 모니터링 가능성 확인
- PSC (Prestressed concrete)에서의 적용성 확인
- 일반 Chopped carbon fiber(탄소단섬유)와 CNT간의 균열모니터링 적용가능성 비교
- 외부염소 침투, 수분흡수량의 전기전도도 영향 확인

나. 연구개발단계에 따른 세부연구내용

기간	단계별 주요 연구활동	세부추진내용
1단계 (’14.06 ~’15.05)	■ 선행연구 사례조사 및 목표성능 설정: 관련 자료조사 ■ 기초성능실험: 고전도성 (10 mS/m 이상) CNT/시멘트 복합재료 개발	■ 관련 문헌조사 및 DB 확보 ■ 배합비 설정 - 전도도의 Percolation threshold를 고려한 CNT혼입량 및 W/B 결정 (배합에 따른 전도성 측정) - 배합시간 및 목표 유동성을 고려한 CNT 분산성 및 전기전도도 확인 (배합방법에 따른 전도성 측정) ■ 최적 배합비 도출 ■ 콘크리트 구조에 대한 설치방법 결정 - 콘크리트 내 설치를 위한 Bar 형상 결정 - 콘크리트 외부 설치를 위한 무수축형 시멘트 복합재료 개발 (후설치식 복합재료의 수축/팽창 및 균열 발생가능성 확인) - 최적 설치방법 결정 - Electrode 재료 선정

2단계 (’15.06 ~’16.05)	■ 실내성능실험 1: CNT/시멘트 복합재료의 균열 모니터링 적용가능성 확인	▪ RC(Reinforced concrete)의 균열 모니터링 가능성 확인 - 콘크리트 내/외부에 설치한 복합재료와 RC의 물리적 거동관계 확인 - 내부수분량에 따른 전기전도성 변화 확인 - 반복하중에 따른 RC-전도성 복합재료간 변형률-전도성 변화 거동 확인 ▪ PSC (Prestressed concrete)에서의 적용성 확인 - 긴장력 회복에 의한 PSC 균열단함 후 전도성 복합재료의 전기전도도 측정 확인 ▪ 일반 Chopped carbon fiber(탄소단섬유)와 CNT간의 균열모니터링 적용가능성 비교 - 반복하중에 따른 RC-전도성 복합재료간 변형률-전도성 변화 거동 확인
	■ 실내성능실험 2: CNT/시멘트 복합재료의 염소침투 모니터링 적용가능성 확인	▪ 외부염소 침투에 따른 전기전도도 변화 확인 - CNT/시멘트 복합재료의 초기 전기전도도에 따른 염소침투후의 전기전도도 변화 특성 확인 - 염소 침투 깊이에 따른 전기전도도 변화량 차이 확인 - 염소 환경에서의 장기노출에 따른 복합재료 센서 사용가능성 확인 (내부Electrode의 부식위험성 확인) ▪ 수분흡수량에 따른 염소 모니터링 특성변화 확인 - 건조 및 포화된 염소침투 복합재료에서의 전기전도도 특성 변화 확인 - 콘크리트와 복합재료 내 염소 침투량 차이를 고려한 염소모니터링 기법 일반화

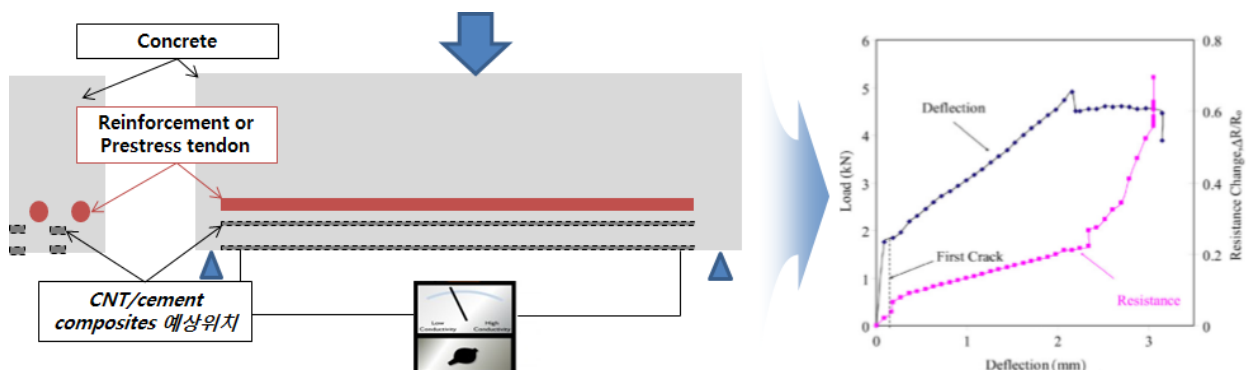


그림 2-1. 제안실험내용-균열 모니터링^{참고24)}: 본 연구는 아이디어 검증에 관한 것이므로, CNT/시멘트 복합재료를 설치한 RC 및 PSC에 대해 실험을 수행한다. 타기관 연구(Saafi,

2009)의 경우 RC 내부에 복합재료를 설치하여 하중과 전도도 변화곡선을 확인하였으나 (좌), 본 연구에서는 복합재료를 RC 구조의 내/외부에 설치할 경우에 따라 균열 모니터링 특성이 어떻게 변화되는지 확인한다.

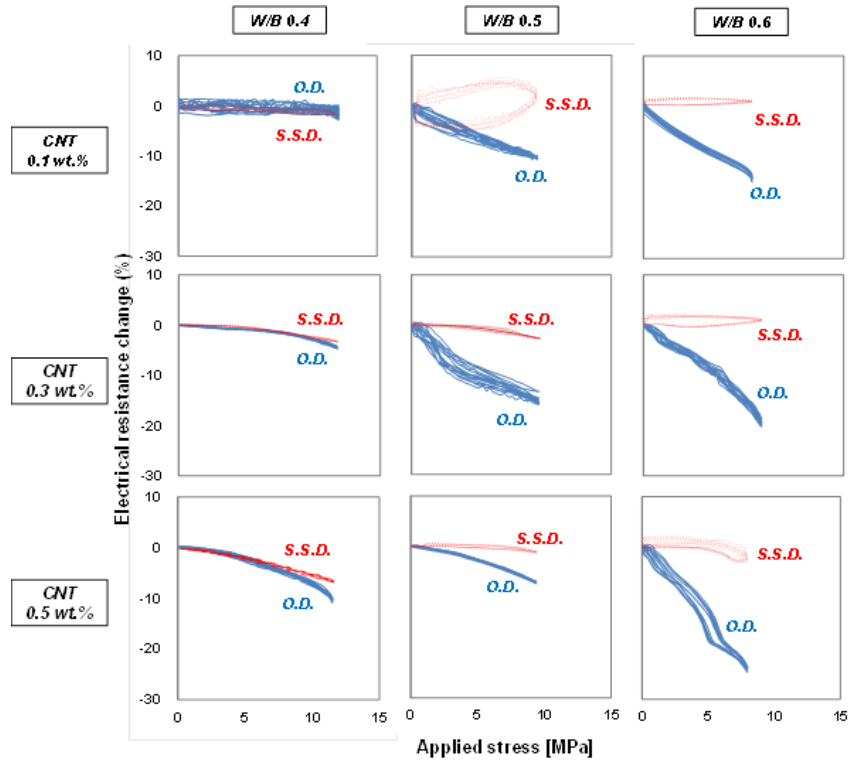


그림 2-2. 과제제안자의 기존연구결과 - 균열이 발생하기 전 CNT/시멘트 복합재료와 외부 응력간의 관계²¹⁾: 배합조정을 통해 CNT 분산성을 극대화 할 경우, 반복압축하중 하에서 CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도가 외부하중과 정확하게 일치하는 형태로 거동하도록 할 수 있다. 동시에, 내부 수분량에 따른 영향도 최소화 할 수 있다. 이번에 연구하게 될 내용은 기존의 압축하중이 아닌, 휨하중 및 이로 인한 변형률과 균열에 대한 전기전도도 변화를 확인하였다.

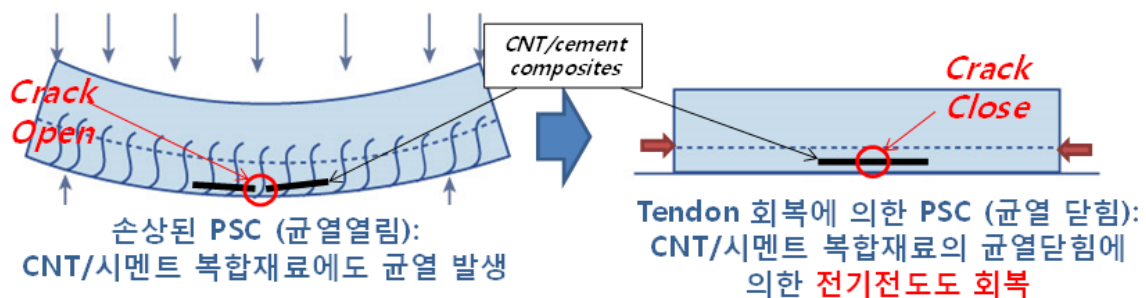


그림 2-3. 제안실험내용-PSC구조의 균열회복 모니터링 개념: PSC (Prestress concrete) 구조에서 Tendon loss에 의해 균열이 발생 할 경우 일반적으로 재긴장에 의한 Tendon 회복을 통해 구조를 보수한다. 만약 PSC 구조에 CNT/시멘트 복합재료를 설치해 둘 경우, 균열 발생시 전기전도도가 떨어지지만, Tendon 회복시에는 복합재료의 균열도 회복되기 때문에 전기전도도가 다시 회복될 가능성이 있다. 본 연구에서는 이와 같은 아이디어가 실제로 가능한

지에 대해 연구하였다.

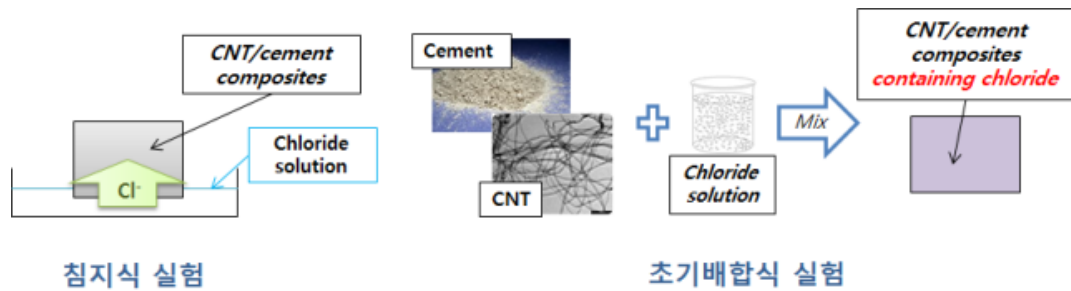


그림 2-4. 제안실험내용-염소침투 모니터링: 본 연구는 아이디어 검증에 관한 것이므로, CNT/시멘트 복합재료 내에 침투한 염소량에 따른 복합재료의 전기전도도 변화를 확인할 것이다. 이 때, 염소를 침투시키는 방법은 두 가지가 사용될 예정이다. (좌: 이미 제조된 복합재료를 염소 용해액에 침지시켜 염소를 침투시키는 ‘침지식 실험’으로, 염소가 침투한 높이에 따라 염소농도가 다르기 때문에 일반화가 어려운 단점이 있으나, 실제조건에 더 가까운 실험 방법임; 우: 복합재료 제조시 일정량의 염소를 같이 배합하는 ‘초기배합식 실험’으로, 염소가 침투한 양을 정확하게 알 수 있으며 실험에 의해 고정 염소량 자유염소량의 차이와 이로 인한 복합재료의 전기전도도 차이를 알 수 있음)

3. 연구수행 결과

가. 연구수행결과 요약

연구 내용	연구 결과
■ 고전도성 CNT/시멘트 복합재료 개발 - 배합비 설정: 전도도의 Percolation threshold를 고려한 CNT 혼입량 및 W/B 결정 (배합에 따른 전도성 측정) - 콘크리트 구조에 대한 설치방법 결정 - 최적 설치방법 결정	■ 전도성 CNT/시멘트 복합재료 개발 완료 - 배합비 설정: 물리적 특성 확보를 통한 배합비 결정완료 - 시멘트 복합재료의 전기전도도: 10~100 mS/m - 구조강도: 40~100 MPa - 시편형상(이후 설치방법): 2 Probe식 - 설치방법 결정: 매립 시 철근에 의한 전도도 변화 확인
■ CNT/시멘트 복합재료의 모니터링 적용가능성 확인 - RC(Reinforced concrete)의 균열 모니터링 가능성 확인 - PSC (Prestressed concrete)에서의 적용성 확인 - 일반 Chopped carbon fiber (탄소단섬유)와 CNT간의 균열모니터링 적용가능성 비교 - 외부염소 침투 및 수분흡수량에 따른 전기전도도 변화 확인	■ 시멘트 복합재료의 균열 모니터링 민감도 확인 - 균열폭 0.2 mm 이상에서 시멘트 복합재료의 전기전도도 특성 결과 (직접균열시험에 따른 균열여부 확인: 오차범위 5% 이내, 0.2mm 범위 측정에 따라 전기전도도 1/2~1/10 배 증가 확인) - 시편의 수분포화/건조상태에 따른 균열폭 모니터링 결과 확인 - CNT/cement composite를 RC에 매립한 경우의 모니터링 가능성 판단: 균열 발생에 따라 전기전도도가 약 1/2 수준으로 감소하는 것을 확인 - 균열 후 RC에 PS 적용후 전기전도도 회복 여부 확인: 원래 상태로 회복은 불가능 한 것으로 판단 ■ 시멘트 복합재료의 염소침투 모니터링 민감도 확인 - 시멘트 복합재료의 전기전도도 10~100 mS/m 범위에서의 염소 혼입에 따른 전도도 영향 검토 - 해수 농도 범위(NaCl 0~5%)의 염수 침투에 따른 모니터링 효율 R2 0.5 이상 (직접침투시험에 따른 전도성 변화 확인, 초기 염소량 1 wt%/cement 범위 측정에 따라 전기전도도 10배 이상 증가 확인)

나. 연구내용 1: 고전도성 CNT/시멘트 복합재료 개발^[1]

[1] 본 장의 내용은, 본 과제의 연구업적인 Kim, H. K. (2015). Chloride penetration monitoring in reinforced concrete structure using carbon nanotube/cement composite. Construction and Building Materials, 96, 29-36.에 게재됨

① 전도도의 Percolation threshold를 고려한 CNT 혼입량 및 W/B 결정

CNT/시멘트 복합재료를 사용한 콘크리트 구조에서 모니터링의 가능성에 대해 조사하기 전, CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도 측정방법 및 시편에 대해 연구하였다. 기존 본 연구진의 결과에 따르면, 압축강도와 같은 물리적 성능을 극대화할 수 있으나, 전기전도도의 경우에 대해서는 이에 대한 명확한 해답이 나오지 않은 상태이다. 기존 Kim et al. (2014a)에서 w/b 비는 0.4~0.6 수준으로 설정되었고, 그 결과 w/b가 작으면 작을수록 우수한 전기전도도를 확보 할 수 있다는 것을 확인하였는데, 이는 w/b가 작은 배합의 경우 배합 내 silica fume 등이 CNT를 강제적으로 분산시키기 때문이었다. 그 외의 Kim et al. (2014b)^[2]에서의 결과에 따르면, 동일 w/b비율 상태에서 실리카폼을 적당량 이상 혼입할 경우 전기전도도가 증가된다. 전기전도도가 최대화 되어야 주변의 철근 및 철근 콘크리트의 형상에 상관없이 콘크리트 구조 내에서 센서로서의 역할을 할 수 있기 때문에, 가능한한 전기전도도가 최대화 될 수 있도록 초기 배합비를 설정하였다.

실제, CNT 혼입률의 경우 일반적으로 시멘트 무게 대비 0.015~1.0% 까지 넓은 범위로 혼입하는 기존 연구들이 있으나, 본 연구의 특성상 소니케이션을 추가하지 않고 단순 배합만으로 전기전도도를 발현해야 하는 경우, 0.3 wt.% 수준의 혼입비에서 최대의 전기전도도를 발현하였다 (관련 DB 참고). 그 이상 증가할 경우 Percolation threshold (임계점)를 넘어서기 때문에 CNT량 증가에 대해 전기전도도가 증가하지는 않는 것을 알 수 있다.

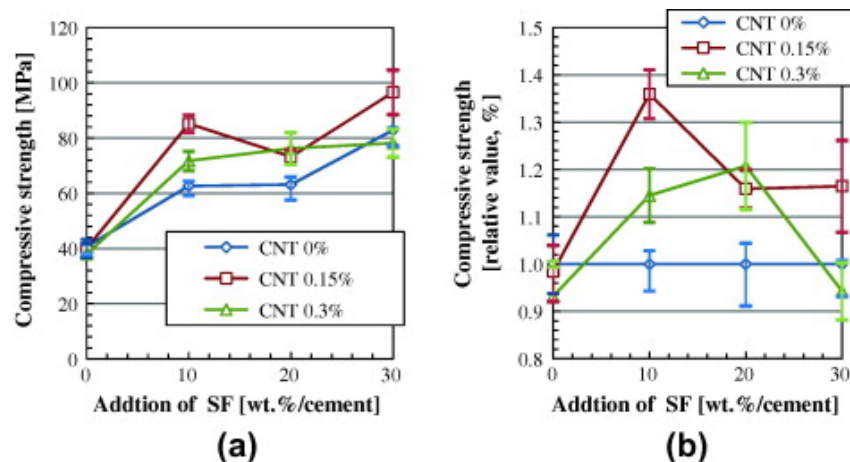


그림 2-5. Effects of silica fume on strength of CNT/cement composite: (a) absolute and (b) relative values (Kim et al., 2014a)

● 실험설계

본 연구에서 사용되는 재료 및 혼합 비율은 본 연구진의 이전 연구에서 사용된 것과 유사

[2] Kim, H. K., Nam, I. W., & Lee, H. K. (2014b). Enhanced effect of carbon nanotube on mechanical and electrical properties of cement composites by incorporation of silica fume. *Composite Structures*, 107, 60-69.

하다. 결합재로서 제 1종 포틀랜드 시멘트 및 실리카폼(EMS-970D, Elkem Inc.)을 사용하였다. Hyosung Inc에서 생산된 다중벽 탄소 나노 튜브가 CNT/시멘트 복합재료에 사용되었다. CNTs는 열화학증착법 과정에 의해 생산되었으며 그 순도는 95%보다 높았다. 이들의 직경과 길이는 각각 12-40nm 범위와 약 $10\mu\text{m}$ 이다. CNTs의 상세한 사양은 Kim et al. (2014a)에 제시되어있다. 폴리카르본산계 감수제는 복합재료의 워커빌리티를 향상시키기 위해 사용되었다. 염화 원료로써 순수 99% 염화나트륨을 사용하였다. 증류수는 복합 재료의 혼합과 경화를 위해 사용되었다. 세 가지 다른 양의 CNT(시멘트 무게의 0%, 0.3%, 0.6%)를 사용하였다. 혼합물 모르타르 상의 유동성과 기계적 특성은 Kim et al. (2014a)에 나타나있다. 그림. 2-6에서 나타난 것 같이 모르타르 상의 시멘트 복합재료의 경우 기본적으로 40 MPa 이상의 강도발현이 가능하다. 새로운 혼합물은 3L 용량의 전기 믹서로 혼합하였다. 시멘트, 실리카폼, CNTs, 감수제를 혼합한 증류수를 10분 동안 혼합하였다.

CNT/시멘트 복합재료를 사용한 콘크리트 구조에서 모니터링의 가능성에 대해 조사하기 전, CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도 측정방법 및 시편에 대해 연구하였다. 기존 본 연구진의 연구(Kim et al., 2014a)^[3]의 결과에 의하면 전기전도도는 시편의 형상에 대해 크게 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서는 시편의 형상을 먼저 다음과 같이 결정했다.

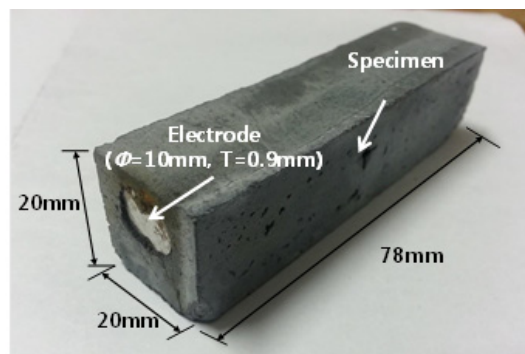


그림 2-6. Specimen of CNT/cement composites.

CNT/시멘트 복합재료의 전기 전도성을 측정하기 위해, 위에서 보이는 것과 같이, 20×20×78mm의 각기둥 형상의 시험편에 새로운 혼합물을 부었다. 시편의 가장자리에 직경 10 mm 및 두께 1mm 강판을 전극으로서 매립시켰다. 몰드로 제작된 시편은 플라스틱 필름(지퍼락) 안에 밀봉하여 5일 동안 양생하였다. 시편 탈형 후, 28일 동안 증류수에 침수 시켰다. 양생수에 침수된 시편은 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 일정 온도에서 28일 동안 온도 조절 챔버에 두었다. 경화 후, 시편의 전극은 테이프와 고무 밴드를 이용하여 전선을 연결하였다. 시편의 직류(DC) 전도성은 디지털 데이터 로거(Agilent Technologies 34972A)를 이용한 2단자 법으로 측정하였다. 2가지 시험 방법을 사용한 이론적 이유는 Kim et al. (2014a)에서 제공하였다. 특히 흡수/건조 상태에서의 전기전도도 측정을 위해 시편은 상대습도 20 % 이하인 건조실에서 상온 상태 7일간 건조된 것이다. 이는 고온상태에서의 추가적인 수화를 막기 위한 것이었다.

● 실험결과

CNT/시멘트 복합재료의 전기전도성 실험결과는 아래의 표와 같았다. 기존 CNT를 혼입하

[3] Kim, H. K., Park, I. S., & Lee, H. K. (2014a). Improved piezoresistive sensitivity and stability of CNT/cement mortar composites with low water - binder ratio. Composite Structures, 116, 713-719.

지 않았던 시편에 비해 CNT를 0.6 wt.%/cement까지 증가시킨 시편의 전기전도도 차이는 약 포화시 220 배, 건조시 2000배 수준의 차이를 보였다. 특히, 시편 내 수분량에 따른 전기전도도 차이를 최소화 할 수 있음을 확인하였다. 본 배합 자체가 수분 함유량에 따른 전기전도도 차이를 최소화하기 위해 가급적 수분 함량 자체를 낮게 하기 위해 낮은 w/c비율을 사용한 점을 고려할 때, CNT 0.6wt.%의 배합은 수분에 의한 전기전도도 차이가 거의 없다고 판단이 가능하다. 이 결과 본 연구에서는 표준편차를 고려할 때 전기전도도가 10~100 mS/m 범위인 시편을 제조할 수 있었다.

<표 2-1>. CNT/시멘트 복합재료의 배합비 및 그의 전기 전도성

시편	무게비*					전기 전도성 (mS/m)	
	물	시멘트	실리카폼	초유동화제	CNT	포화 상태	건조상태
CNT 0 %	0.275	1	0.2	0.003	0	0.240	0.025
CNT 0.3 %				0.006	0.003	0.95	0.40
CNT 0.6 %				0.009	0.006	53.6	43.7

*시멘트 무게의 질량비

② 철근 매립에 의한 CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도 영향

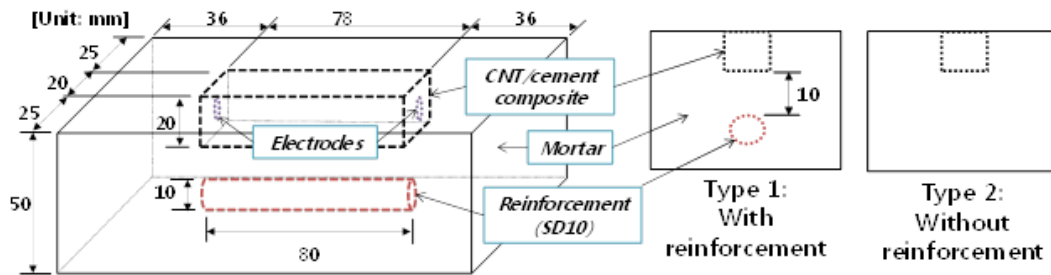
철근 근방에 매립된 CNT/시멘트 복합재료의 전도성이 일반 모르타르에 매립된 철근에 대해 얼마나 영향을 받는지에 대해 조사하였다. 전기전도도가 비록 시편의 함수량에 의해 변화하지 않는다 하더라도, 철근 콘크리트 구조에 매설된 CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도가 주변 철근 혹은 형상 등에 의해 변화 할 가능성이 있기 때문이다. 본 연구에서는 이러한 점을 고려해 CNT/시멘트 복합재료를 철근과 수평으로 일정한 거리를 두어 일반강도 모르타르에 매설하고, 이 때 전기전도도가 어떻게 변화하는지를 확인하였다.

● 실험설계

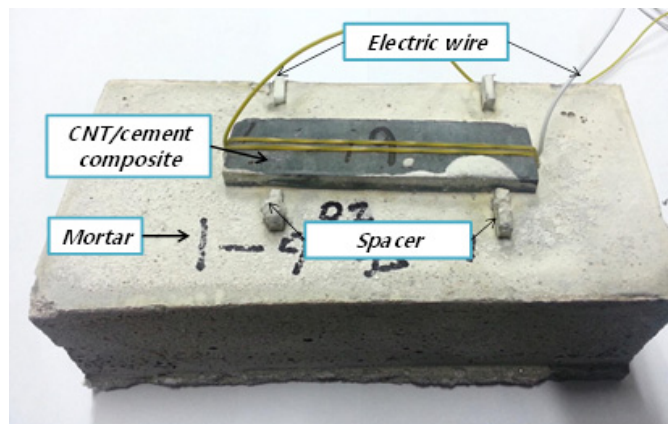
본 목의 연구에서 시멘트 복합재료를 위해 사용된 재료 및 실험 배합비는 이전에 설명한 것과 동일하다. 또한 복합재료의 배합 및 양생방법 역시 동일했다. 이를 매설하기 위한 일반 모르타르에서 비중 2.65, 흡수율 0.5% 강모래를 잔골재로써 사용하였다. D10 보강철근(SD400)을 모르타르에 매립하여 사용하였다. 모르타르에서 물, 시멘트, 잔골재의 질량비는 1:2:5이다.

철근 근방에 매립된 CNT/시멘트 복합재료의 전도성이 일반 모르타르에 매립된 철근의 영향에 대해 조사하기 위해, 다음의 그림. 2-6과 같은 시편을 준비하였다. CNT/시멘트 복합재료를 각기둥 모양으로 제작하였다. 각기둥 모양의 CNT/시멘트 복합재료의 제작 및 경화 후, 새로운 모르타르에 매립하였다. CNT/시멘트 복합재료 근방에 철근을 매립한 시편과 철근을 매립하지 않는 시편 두 종류를 제작하였다. 각기둥 모양의 CNT/시멘트 복합재료와 새로운 모르타르 근방의 철근은 플라스틱 spacers(폼보드)로 인해 지지되었다. 제조 후 7일 양생 후

에, 시편을 탈형한 후 28일 동안 수조에서 침수 시켰다.



(a)



(b)

그림 2-7. Specimens for evaluating the effect of reinforcement on conductivity of CNT/cement composites in concrete structure: (a) Schematics and (b) actual shapes.

● 실험결과

철근이 있는 모르타르와 철근이 없는 모르타르에 매립된 CNT/시멘트 복합재료의 전도성 비(포화, 건조 상태 모두 CNT 함량에 따른 상대 전도도)는 그림 2-7에 나타나있다. 그림에서 오차 바(error bars)는 실험 결과의 표준 편차를 나타낸다. 1에 가까운 상대 전도도는 복합재료의 전도성이 철근에 최소한의 영향을 받았음을 나타낸다. 그림5와 같은 수분 함량이 거의 없는 CNT 0% 시편에서 상대 전도도는 약 4였으며, 그 반면에 CNT 0.3%와 CNT 0.6% 시편은 거의 1이었다. 이는 CNT가 없는 시멘트 복합재료가 모르타르에 매립되었을 때, 그 전도성은 상당히(2.5-5.5배) 철근에 영향을 받는다는 것을 의미한다. 그러나 시멘트 무게의 0.3%이상의 CNTs를 포함한 시멘트 복합재료의 전도성은 철근의 존재와 상관없이 거의 일정했다.

CNTs가 없는 시멘트 복합재료의 전도성은 일반 모르타르와 비슷하지만 철근보다는 훨씬 낮았다. 철근의 전도성은 $7 \sim 10 \times 10^9$ mS/m 범위이다. 따라서 복합재료 근방의 모르타르와 철근 모두 전류의 경로를 추가로 제공한다. 그러나 CNT/시멘트 복합재료가 일반 모르타르보다 훨씬 더 높은 전도성을 가지고 있기 때문에, 복합재료 주변의 모르타르는 전류의 추가

경로를 만들 수 없다.

이 결과로부터 복합재료를 철근 콘크리트 구조물에 설치하더라도 CNT/시멘트 복합재료의 전도성은 거의 변동이 없다는 것으로 간주되었다. 이 증명을 강화하기 위해, 철근과 CNT/시멘트 복합재료 사이의 거리의 영향에 따른 복합재료의 전도성에 대해 추가 연구가 필요하다.

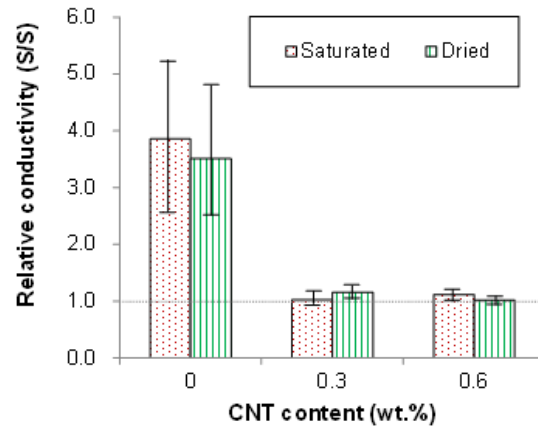


그림 2-8. Relative conductivities of CNT/cement composites embedded in mortar with reinforcement.

다. 연구내용 2: CNT/시멘트 복합재료의 모니터링 적용가능성 확인

① 시멘트 복합재료의 균열 모니터링 민감도 확인[4]

철근콘크리트 구조물에서 가장 자주 일어나는 손상의 형태는 균열이다. 이 균열은 여러 가지 요인에 의해 발생되는데, 콘크리트 재료 자체의 시간적 부피/형상/조성 변화에 의해 발생하는 경우도 있으며 그 이외의 구조적 화학적 외부요인에 의해 성능이 저하되어 발생하는 경우도 있다. 콘크리트라는 재료 및 콘크리트 구조 자체가 시간의존적으로 미세한 변동성을 갖으며 이를 예측하는 것은 불가능 하기 때문에, 콘크리트의 균열은 일반적으로 아무리 주의를 기울여도 막을 수 없을 때가 있다. 콘크리트 구조의 설계는 기본적으로 콘크리트 구조물의 균열 발생을 어느정도 허용하는 범위에서 이루어진다. 0.1 mm 이하의 미세한 균열의 경우 주변의 수분에 의해 자기치유가 가능한 경우도 있다. 하지만, 일부의 균열은 시간이 지남에 따라 그 폭과 깊이가 증가하기도 한다. 또한 균열폭이 증가하지 않는 경우라도 균열에 꾸준히 수분 및 철근의 부식을 유발하는 물질들이 침투될 경우 작은 균열폭임에도 불구하고 시간이 지남에 따라 큰 문제를 일으키기도 한다. 따라서 철근 콘크리트의 균열을 발견하고 이를 바탕으로 구조물의 유지관리계획을 세우는 과정은 매우 중요하다.

콘크리트의 균열을 검사하는 방법은 다양하게 개발되어 왔다. 그 중 대표적인 사례가 가시적 균열폭 측정이라고 할 수 있다. 점검자가 콘크리트 구조물의 외관을 확인한 후 균열된 부분을 탐색하여 그 균열의 분포 및 폭을 기록하는 것이다. 이 때 균열폭에 대한 유지관리 기준은 일반적으로 모든 나라의 콘크리트 구조물 시방서 등에 제시되어 있다. 우리나라의 허용 구조균열폭은 다음과 같다.

[4] 본 장의 내용은, 본 과제의 연구업적인 임민주, 김형기 (2016). 탄소나노튜브 혼입 고전도성 시멘트 복합재료의 균열폭과 전기전도도 간의 관계. 한국콘크리트학회 2016년 봄 정기학술대회에 발표됨

<표 2-2> 철근콘크리트 구조물의 허용균열폭 (mm) (한국콘크리트학회 구조기준, 2012)

강재의 종류	강재의 부식에 대한 환경조건			
	건조환경	습윤환경	부식성 환경	고부식성 환경
철근	0.4mm와 0.006Cc중 큰 값	0.3mm와 0.005Cc중 큰 값	0.3mm와 0.004Cc중 큰 값	0.3mm와 0.0035Cc중 큰 값
긴장재	0.2mm와 0.005Cc중 큰 값	0.2mm와 0.004Cc중 큰 값		

Cc는 최외단 주철근의 표면과 콘크리트 표면 사이의 콘크리트 최소피복두께

하지만, 이 가시적 검사방법은 검사자가 일정한 기간에 콘크리트 구조물 전체를 일일이 확인해야 한다는 단점이 있다. 소형구조물, 혹은 대부분의 구조부재들이 노출되어 있는 경우라면 이 방법만으로 충분할 수 있다. 그러나, 최근 시간이 지남에 따라 노출되지 않는 곳에서 균열의 발생을 확인해야 하는 경우가 있다. 특히, 구조물의 손상은 갑작스럽게 발생하는 경우도 있기 때문에 실시간으로 이 균열의 발생을 확인해야 하는 경우도 있다. 이를 균열 모니터링이라고 한다. 균열 모니터링의 개념은 따라서 1) 실시간성(상시성), 2) 간접성 등을 포함한 것이다.

예를 들어 원전구조물의 내외벽, 콘크리트 LNG 탱크의 격벽, 매스 콘크리트 기초, 부유식 해양구조물 혹은 침수구조물의 콘크리트 부재 등에서 균열이 발생한 경우, 모니터링 개념의 유지관리 방법이 필수적이라 할 수 있다. 이 때 사용 할 수 있는 여러 가지 방법 중 가장 많이 사용되는 것은 FBG 등의 광섬유를 사용하는 것이다. 콘크리트의 균열 발생은 기본적으로 인장변형률에 기인하기 때문에 콘크리트 내부에 광섬유를 매설하여 변형률 등을 분석할 경우 균열을 간접적으로 분석할 수 있다. 단, 광섬유 자체를 단순히 콘크리트 타설 시 매설하게 되면 광섬유가 파괴되기 쉬우므로 광섬유를 플라스틱 관에 넣거나 철근에 부착시키게 된다. 이 경우 변형률은 측정이 가능하나 균열의 위치는 정확히 탐색할 수 없다. 그 밖에도 콘크리트 표면에 부착하는 경우가 있으나 탈락(Delamination)의 위험이 크다.

콘크리트 구조물의 균열을 측정하기 위해 전도성 시멘트 복합재료를 사용하는 방법은 균열 발생위치를 정확하게 측정할 수 있다는 점에서 그 장점이 있다. Saafi (2009)^[5]의 연구에서 CNT를 소니케이션을 이용해 분산시킨 시멘트 복합재료의 균열에 의해 전기전도도가 소폭 변화하는 것을 확인하였다. 콘크리트 구조에 매설된 CNT를 분산시킨 시멘트 복합재료는 구조와 물리적인 동일거동을 할 수 있기 때문에, 균열 발생시 그 위치에서 균열이 발생할 수 있다. 균열에 의해 복합재료의 전기전도도는 감소하게 되므로 이를 모니터링 할 경우 균열의 발생 위치 뿐 아니라 나아가 균열의 발생 폭도 예측 할 수 있을 것으로 판단된다. 왜냐면, 균열 발생시 실제로 균열면에서 일부 확률적으로 파단면이 부착된 형태가 되는데(Partially connecting), 이 때 접촉면적에 따라 전기전도가 일부 발생할 확률이 있기 때문이다.

[5] Saafi, M. (2009). Wireless and embedded carbon nanotube networks for damage detection in concrete structures. Nanotechnology, 20(39), 395502.

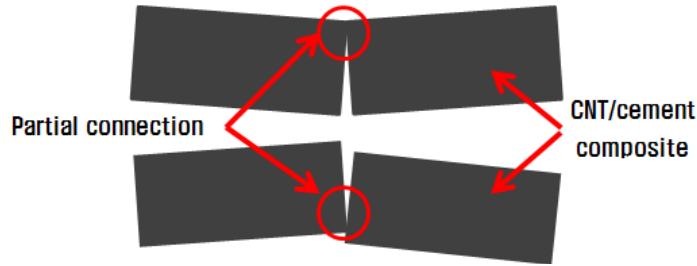


그림 2-9. Schematic of partial connection between cracked CNT/cement composite .

본 연구에서는 CNT/시멘트 복합재료의 전기전도도가 균열폭에 따라 얼마나 감소하는지 확인하기 위하여 전기전도도-균열폭 간의 관계를 측정한 후, 이 관계가 시편의 함수상태에 따라 어떻게 변화하는 지도 확인 하였다. 이후, 콘크리트 매설상황을 묘사하기 위해 철근 모르타르 빔에 복합재료를 매설하여 구조적 휨균열 발생에 따라 전기전도도 변화량을 확인하였다. 마지막으로 프리스트레스 콘크리트 구조를 묘사하기 위해, 휨균열이 발생한 모르타르 빔에 압축을 가하여 균열을 최대한 제거한 후 전기전도도가 어떻게 변화하는 지 확인 하였다.

● 실험설계

본 장에서는 위에서 제작한 것과 동일한 재료 및 형태의 CNT 시멘트 복합재료를 제작하였으며, 전극의 설치 및 전선의 연결 과정도 모두 동일하게 통일하였다. 이렇게 제작된 복합재료는 28일 이상 수중양생 후, 아래 그림 2-10와 같이 인공적으로 휨균열을 발생시켰다. 균열이 발생한 시편은 균열 발생 후 그림 2-11과 같이 케이블 타이로 묶여 고정되었다. 이 시편의 전기전도도는 위에서 사용했던 휴대용 멀티미터를 이용해 측정하였다. 이 때 휴대용 멀티미터의 전류값은 93nA 였다. 다양한 형태의 균열폭을 형성하기 위해, 경우에 따라 시편을 약간 어긋나게 하여 움직이지 않게 고정하였다.



그림 2-10. Cracking of CNT/cement composite.



(a)



(b)



(c)

그림 2-11. Measuring electrical conductivity of cracked CNT/cement composite: (a) portable digital multimeter, (b) measurement setup, (c) controlling the crack depth by cable tie

균열폭은 휴대용 USB 현미경을 사용하였는데, 연동 프로그램을 이용하여 균열 폭을 자동적으로 측정하였다. 시편 다양한 곳에서 균열 폭이 여러종류 발생하므로, 시편의 앞면과 뒷면 여러 점의 균열을 측정하였다. 따라서 이후 측정된 하나의 전기전도도 값에 대해 다양한 균열폭이 발생하였고 이에 대한 관계를 나타낸 것이다. 균열의 발생과 균열이 발생한 시편의 고정정도가 매우 다르기 때문에, 본 실험에서는 동일 배합에 대해 30개의 시편을 제작하였다. 또한 케이블의 고정 장력을 바꾸어 그 때의 균열폭과 전기전도도 관계를 조사하였다.

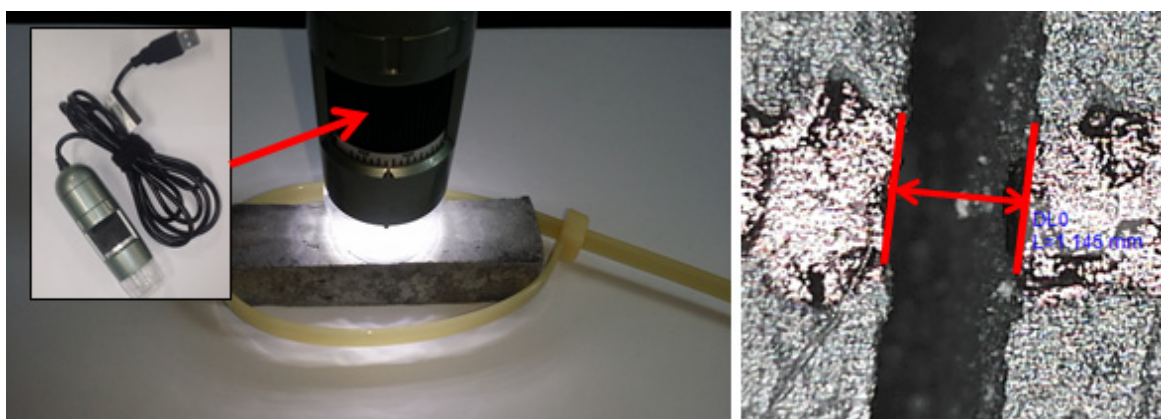


그림 2-12. Measurement of crack open depth on the CNT/cement composites: use of Portable microscope (left)

그 다음으로 복합재료 시편을 철근 보강 모르타르 휨시편에 매설하였다. 이 때 철근은 D10 (SD400)을 사용하였으며, 먼저 28일 이상 재령 복합재료를 설치 한 후, 그 위에 굳지

얇은 모르타르를 타설 하였다. 이 때 모르타르의 배합비는 물 1, 시멘트 2, 모래 5의 비율이었다. 모르타르 타설 전 복합재료의 전극에는 전선을 용접하여 이후 전기전도도 측정을 가능하도록 하였다. 전기전도도는 1) 모르타르 타설 및 전선 용접 전, 2) 모르타르 타설 전 전선 용접 후, 3) 모르타르 타설 및 경화 후 세차례에 걸쳐 측정되었으나, 전선 용접 전 후 전기전도도 측정결과 차이는 계기로 측정되지 못할 만큼 미미하였다. 모르타르를 타설한 시편은 7일 후 탈형하여 재령 28일까지 수중양생 하였다.

이렇게 제조된 시편은 28일 후 바로 휨실험을 수행하였으며, 이 때 실험결과는 “포화시편”에 대한 것이다. 한편 7일간 50도에서 건조한 시편에 대해서도 동일한 실험을 수행하였는데, 이 결과는 “건조시편”에 대한 것이다.

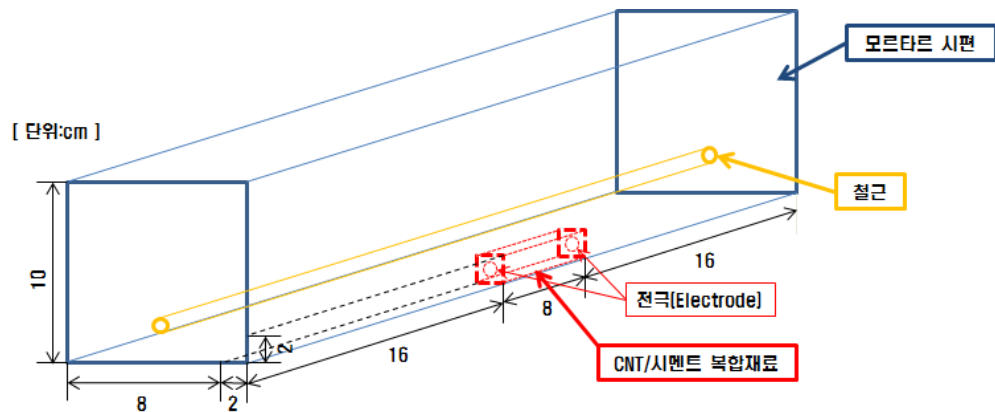


그림 2-13. Dimension of reinforced mortar beam (CNT/cement composite embedded)

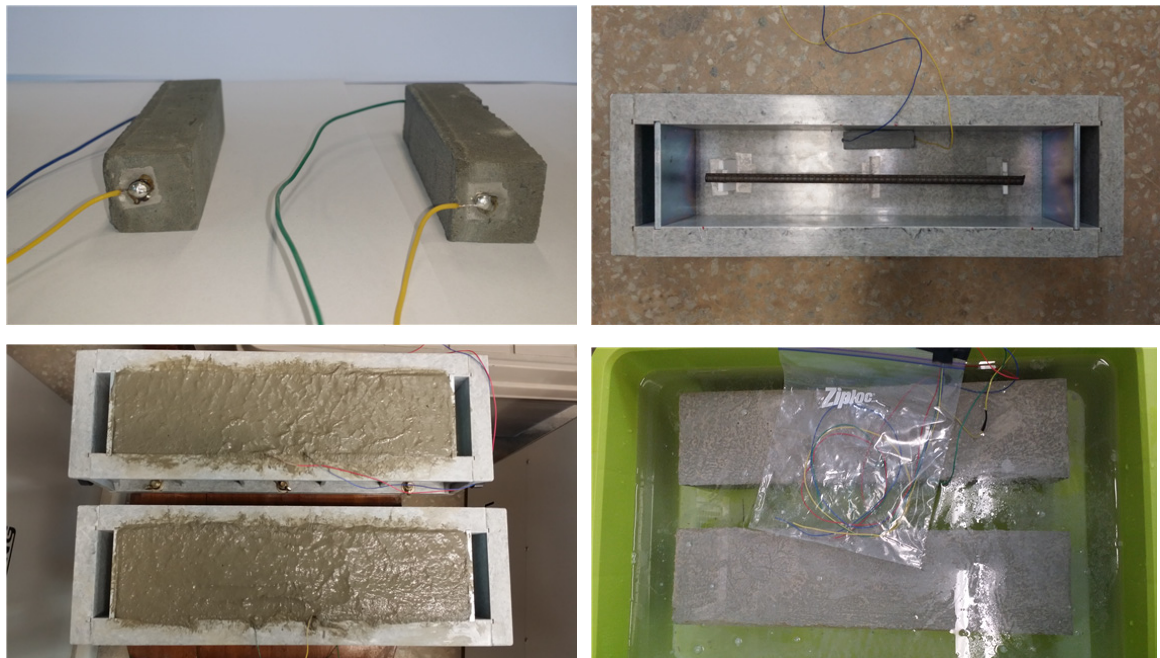


그림 2-14. Specimen preparation: (left up) CNT/cement composite connected with metal wire, (right up) placing of the composite and reinforcing bar in the mold, (left down) pouring of fresh mortar, (right down) curing of specimen in water

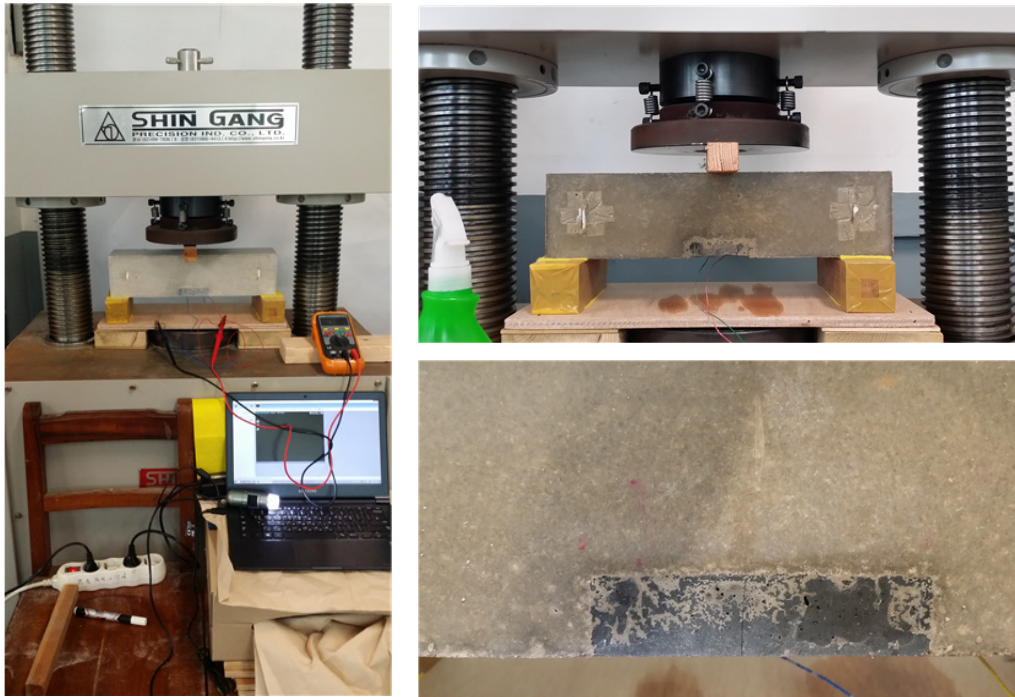


그림 2-15. Experimental setup for measuring the electrical conductivity of the composite embedded in reinforced mortar under bending cracking

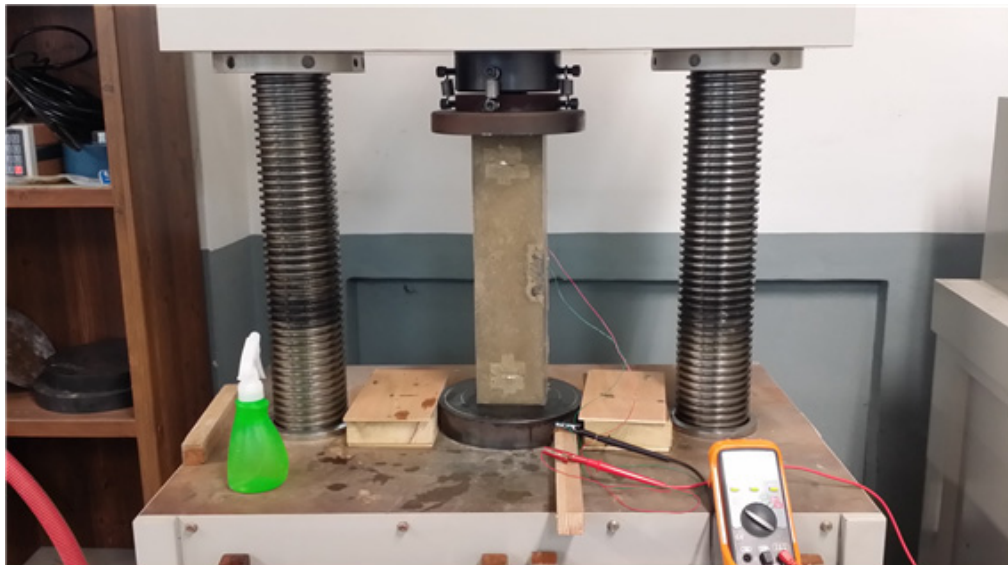


그림 2-16. Experimental setup for imitating the prestressing

위 그림 2-15은 철근 모르타르에 매설된 복합재료의 전기전도도가 구조의 휨균열시 어떻게 변화 하는지를 확인하기 위한 실험이며, 2-16는 2-15의 실험에 의해 균열이 발생한 시편이 압축에 의해 균열이 닫힌 경우 전기전도도가 어떻게 변화하는지를 확인한 실험이다. 특히, 위 그림 2-15 및 2-16와 같이, 포화시편 실험시 시편의 건조를 막기 위해 분무기를 이용해 꾸준히 시편을 포화상태로 유지하였다. 이때도 전기전도도는 휴대용 멀티미터, 그리고 균열폭은 휴대용 현미경을 사용하였다.

● 실험결과

아래 그림 2-17은 철근 모르타르에 매설되지 않은 프리즘형 CNT 시멘트 복합재료의 전기전도도를 균열 폭에 대비하여 측정한 결과이다. 먼저 포화된 시편 상태를 보면, 균열 폭에 의해 전기전도도가 어느정도 감소할 수 있으며, 이 동일 전기전도도를 기준으로 균열 폭이 일정 이상 발생할 수 있음을 확인하였다. 즉, 비록 전기전도도 감소가 없는 경우에도 균열은 존재할 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 추세는 CNT 혼입률에 따라 약간 다를 수 있다. 반대로, 전기전도도가 감소한 것으로 측정될 경우 이 때 균열의 최소폭은 명확한 경향을 나타낸다. 이는 정리하면 균열이 발생한 후에도 시편이 포화되어 있으며 어떠한 형태로 시편이 맞물려 있다면 전기전도도는 감소하지 않을 가능성이 있다. 그러나 만약 전기전도도가 명확히 감소했다면, 이 점을 고려해 균열이 발생했음을 확인할 수 있으며 동시에 확률론적 측면에서 균열의 최소 폭을 알수 있다는 것을 의미한다.

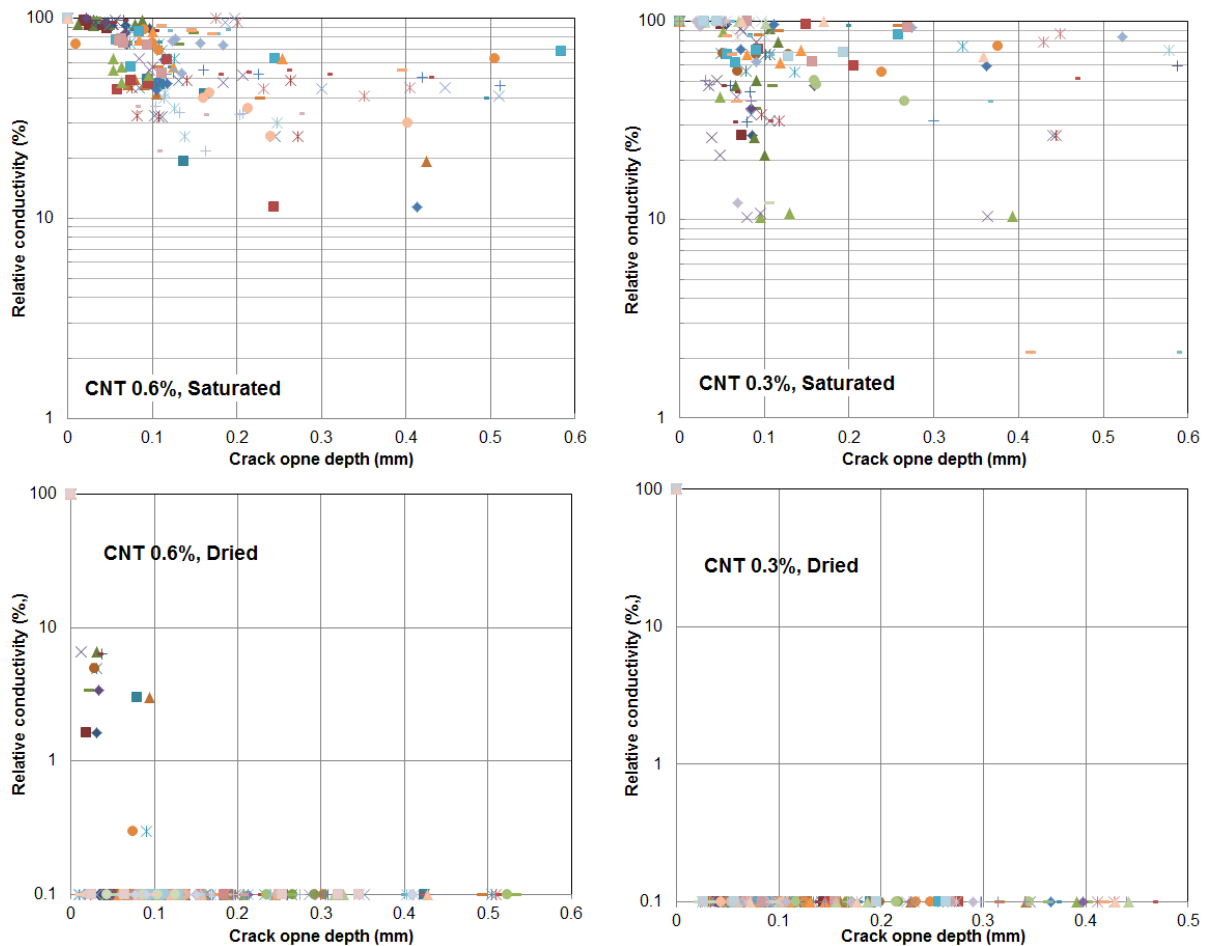


그림 2-17. Relationship between electrical conductivity of CNT/cement composites and their crack open depths

한편, 시편이 건조한 경우(그림 2-17)의 하단부)를 확인하면, 균열 발생 시 즉시 전기전도도가 급격하게 감소한 것을 알 수 있다. 시편의 설치 특성상 일부 면에서 부착이 되어있음에도 불구하고 원래 상태에서 균열이 발생하면 절대 전기전도가 일어나지 않는다고 할 수 있다. 이 두 가지 결과는, 시편 균열부에 물이 존재할 경우 CNT의 터널링 효과(Tunnelling

effect)를 발생시켜 전기가 통과하지만, 건조시에는 그런 현상이 거의 발생하지 않는다는 것을 의미한다. 이 점만을 고려할 때, CNT 시멘트 복합재료의 전기전도도는 균열전 소폭 수분량에 의해 증가 및 감소할 수 있으나, 균열시에는 경우에 따라 급격한 감소가 발생할 수 있다. 즉 모니터링 시 시편의 건조, 포화 상태를 고려하여 균열폭을 예측하여야 한다.

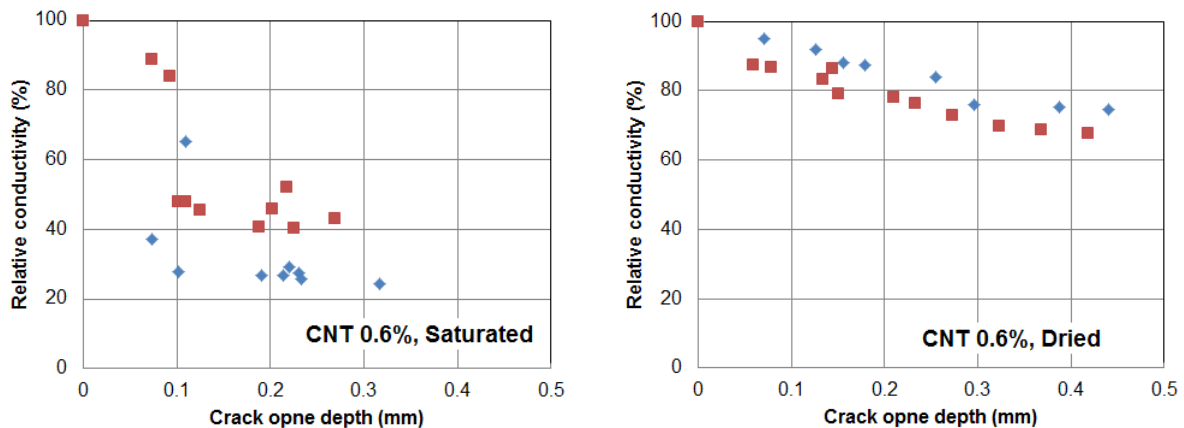


그림 2-18. Relationship between electrical conductivity of CNT/cement composites embedded in reinforced mortar and their crack open depths

철근 모르타르에 매설된 복합재료의 전기전도도를 그림 2-18에 나타내었다. 이 결과, 균열 폭이 증가할수록 일정하게 전기전도도가 감소하는 것을 알 수 있다. 특히, 이 경우 매설된 복합재료의 전기전도도는 매설 전과 크게 변화하지 않았다. 또한 본 결과는 위의 그림 2-17의 실험결과와 달리, 케이블 타이가 아닌 모르타르에 고정된 상태로 얻어진 것이다. 케이블 타이의 경우, 균열이 발생했을 때도 반드시 시편이 붙어있게 된다. 하지만, 모르타르에 매설된 경우에는 모르타르에 고정되었으므로 균열이 발생한 두 시편이 부분적으로 연결되지 않았을 수 있다. 특히, 본 실험은 휨 균열 하단부에 복합재료가 존재하므로 전단에 의한 균열시에 비해 균열 시편간 부착이 잘 되지 않았을 가능성이 더 크다.

시편이 포화된 경우 0.1 mm 이상의 균열폭이 발생하면 전기전도도는 20~80% 이상 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 균열발생을 정확히 모니터링 할 수 있다는 것을 의미한다. 한편, 건조된 시편에서는 오히려 이러한 현상이 나타나는 것 같지 않은데, 그 이유는 다음과 같다. 본 연구에서 전기전도도의 레퍼런스는 균열 발생 전인데, 건조시편의 경우 균열 발생 전 시편을 건조만 시켰음에도 불구하고 전기전도도가 1/100 이하로 감소하였다. 이는 건조 시 복합재료 부분 혹은 전극부 등에 문제가 발생하였다는 것을 의미한다. 즉, 본 연구 결과 이러한 모니터링 기법은 건조시 특별한 주의를 기울여야 한다는 것을 알 수 있었다. 현재, 전극의 접지 상태를 조정하여 동일 실험을 다시 수행중이다. 동시에 수분 흡수/건조 반복시 시편의 수축/팽창 정도도 동시에 확인하여, 부등건조에 의한 복합재료 균열발생 가능성 여부를 파악 중에 있다.

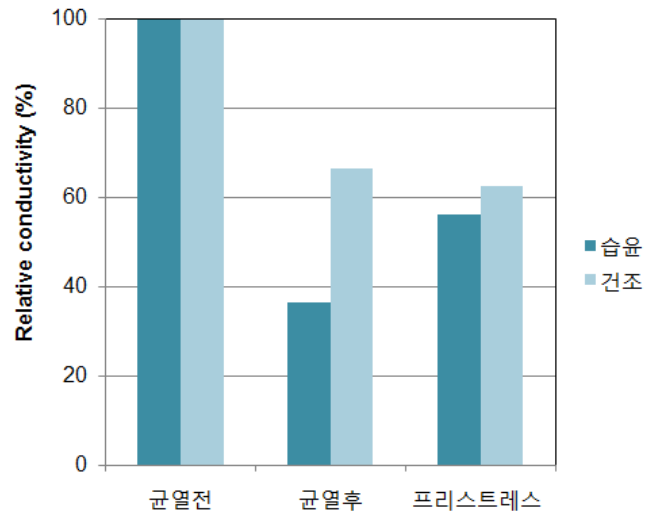


그림 2-19. Electrical conductivities of CNT/cement composites embedded in reinforced mortar at different measuring condition

위 그림 2-19은 그림 2-15에서 나타난 균열 발생 실험 전과 후의 복합재료 전기전도도 차이, 그리고 그림 2-16의 프리스트레스의 긴장력 회복을 모사한 압축가력 시 전기전도도 변화를 나타낸 것이다. 그림과 같이 균열된 시편을 프리스트레스를 통해 긴장력을 회복한 상황에서 전기전도도가 다시 원래상태로 돌아가지 않았음을 알 수 있다. 실제로 압축 후에도 0.02 mm 이하의 균열은 존재한다. 이러한 초미세 균열은 포화시편에서는 거의 가시적으로 확인이 불가능했다.

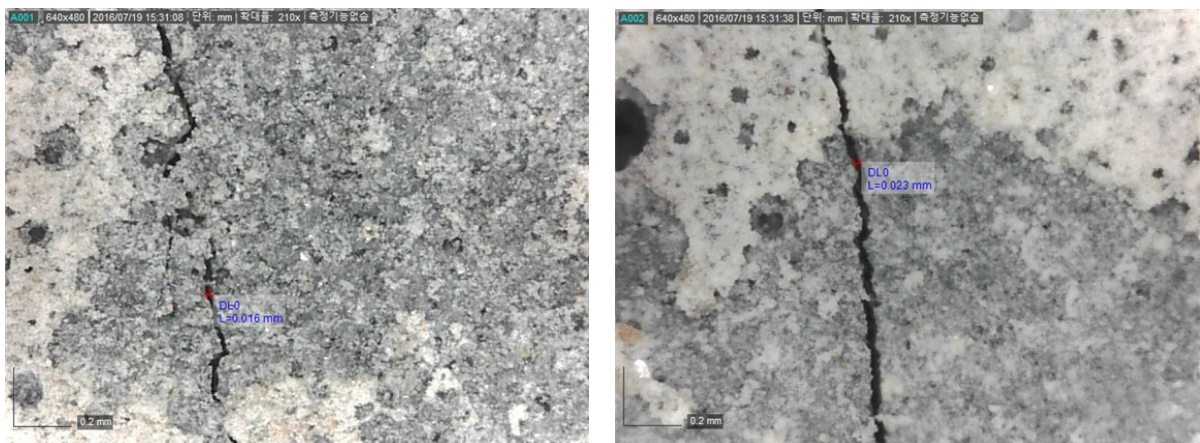


그림 2-20. Crack of CNT/cement composites embedded in reinforced mortar after compression as shown in Fig 2-15

② 외부염소 침투 및 수분흡수량에 따른 전기전도도 변화 확인^[6]

철근콘크리트 구조의 심각한 변질중 하나는 염화 침투에 의한 보강재(철근)의 부식이다. 염화 이온의 존재로 인해 알칼리 환경에서도 철근은 부식 된다. 그러므로 염화 침투 모니터링은 콘크리트 구조 유지 관점에서 중요한 문제이다. 콘크리트 구조물의 염화 침투 모니터링을 위한 몇몇 기술이 개발되어왔다. 콘크리트의 염화 침투 프로파일을 관찰하는 것이 가장 정확한 모니터링 방법이다. 그러나 이 방법을 사용하려면, 염화물 농도는 다양한 깊이에서 취한 콘크리트 샘플을 분쇄하여 직접 측정되어야한다. 또한 콘크리트 분말로부터 염화이온을 추출하기 위해 복잡한 절차가 필요하다. 콘크리트 구조 깊이에 따른 염화 침투 측정 방법인 비색법은 간단한 염화 모니터링 방법이다. 콘크리트의 염화 침투 깊이는 갓 깨진 콘크리트 표면의 단면에 질산은 수용액을 분사하여 구별 된다. 그러나 이 또한 시간과 장소적 측면에서 한계를 가지고 있는 파괴 실험중 하나이다.

부식된 철근의 전기적 특성의 변화를 측정하는 것은 비파괴 모니터링 방법 중 하나이다. 철의 전기 전도성 및 임피던스는 부식에 의해 변화되고, 이러한 전기적 특성 측정 방법에 의해 철근 부식을 모니터링 할 수 있다. 고급 측정 기술을 적용하여, 이 방법을 기반으로 실시간으로 철근 부식을 모니터링 할 수 있다. 그러나 이 방법을 사용하는 경우, 부식의 진행에 따라 서서히 변화하는 철근의 전기적 특성 때문에 부식 손상에 대해 사전에 알기가 어렵다.

본 연구에서, 철근 부식이 되기 전에 콘크리트 구조에서 염화 침투 모니터링 방법을 하기 위한 새로운 방법을 제안한다. 탄소 나노 튜브(CNTs)를 포함한 시멘트 복합재료, CNT/cement composite는 콘크리트 구조에서 염화 센서로서 적용 되었다. 시멘트 복합재료의 전기 전도성은 전도성이 매우 높은 CNTs의 혼입에 의해 향상되었다. CNT/시멘트 복합재료 전도성의 전형적인 범위는 일반적인 물보다 높게 나타난다. 그러므로 CNT/시멘트 복합재료의 전도성은 흡수된 물의 양(복합재료의 수분 함량)에 영향을 거의 받지 않는다. 본 연구에서, 복합재료에서 CNT의 함량이 시멘트 무게의 0.3% 이상일 때, 포화도에 달한 CNT/시멘트 복합재료의 전도성은 건조 상태의 복합재료의 전도성과 거의 같다. 한편, CNT/시멘트 복합재료의 전도성 범위는 일반적으로 염화 이온을 포함한 바닷물보다 낮게 나타났다. 또한 물의 전도성은 염화 함량에 의해 민감하게 변화한다. 이러한 이유로, CNT/시멘트 복합재료의 전도성은 수분함량에 상관없이 염화 함량이 증가할수록 증가할 수 있다. 콘크리트 구조물에 매립시킨 CNT/시멘트 복합재료의 전도성을 측정함으로써, 구조물의 염화 침투를 실시간 모니터링 할 수 있다. 기존의 시멘트 복합재료의 전도성은 염화 침투의 결과뿐만 아니라 수분함량의 결과에 따라 변경될 수 있다. 또한 복합재료가 콘크리트 구조물에 매립될 경우, 전도성은 복합재료가 철근에 근접할 경우, 콘크리트 구조물이 기하학적일 경우, 구조물의 콘크리트 종류 등 다양한 요인에 의해 영향을 받는다. 그러나 높은 전도성을 가진 CNT/시멘트 복합재료의 전도성은 기존의 시멘트 복합재료보다 이러한 요인들에 대해 거의 영향을 받지 않는다.

CNT/시멘트 복합재료를 사용한 콘크리트 구조에서 염화 침투 모니터링의 가능성에 대해 본 연구에서 조사하였다. 염화 센서로서 CNT/시멘트 복합재료의 사용 가능성에 대해 평가하기 위해, 탄소 나노 튜브(CNTs)와 규산나트륨의 다양한 양을 포함하는 시멘트 복합재료를 제작한 후, 전도성, 분극, 탈분극을 포함하는 전기적 특성에 대해 측정하였다. 또한 복합재료에서 염화 함량은 전기적 특성을 기반으로 회귀 분석을 사용하여 측정하였다.

[6] 본 장의 내용은, 본 과제의 연구업적인 Kim, H. K. (2015). Chloride penetration monitoring in reinforced concrete structure using carbon nanotube/cement composite. Construction and Building Materials, 96, 29-36.에 게재됨

● 실험설계

본 절의 연구에서 시멘트 복합재료를 위해 사용된 재료 및 실험 배합비는 이전에 설명한 것과 동일하다. 또한 복합재료의 배합 및 양생방법 역시 동일했다. 한편, CNT/시멘트 복합재료의 전도성에서 염화 함량의 영향에 대해 평가하기 위해, 염화나트륨의 양은 시멘트 무게의 0, 1, 2, 3, 4, 5%를 사용하였으며 이는 각각 혼합하였다. 위에서 제작된 형태의 20×20×78 mm의 각기둥 형상 시험편이 만들어졌다. 시편의 가장자리에 직경 10mm 및 두께 1mm 강판을 전극으로서 매립시켰다. 몰드로 제작된 시편은 플라스틱 필름(지퍼락) 안에 밀봉하여 5일 동안 양생하였다. 시편 탈형 후, 28일 동안 염화나트륨을 포함한 물에 침수 시켰다. 양생수의 염화나트륨의 농도는 각각 새로운 혼합물과 같았다. 증류수를 양생수로서 사용할 경우, 시편에 염화 이온이 양생수로 확산될 수 있다. 따라서 양생수의 염화이온 농도가 시멘트 매트릭스에서 결합된 염소화 수화에 의한 순분의 손실로 인해 경화된 혼합물에서와 약간 다를지라도, 실험에서 양생수에서 경화된 시편으로 염화이온이 대규모 확산을 방지하기 위해 만들어졌다. 양생수에 침수된 시편은 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 일정 온도에서 28일 동안 온도 조절 챔버에 두었다. 경화 후, 시편의 전극은 테이프와 고무 밴드를 이용하여 전선을 연결하였다.

시편의 직류(DC) 전도성은 위의 장에서와 같이 디지털 데이터 로거(Agilent Technologies 34972A)를 이용한 2단자 법으로 측정하였다. 한편, 아래 그림 2-21에서 보이는바와 같이 분극, ρ_p 에 의한 전기 전도도의 변화를 조사하기 위해, 4시간 동안 연속적으로 측정하였다. 그림4와 같이 ρ_{dp} 로서 표시된 탈분극에 의한 전도성의 변동을 측정하기 위해 시편의 전류 방향 변경하였다. (실제 이 현상은 탈분극 및 분극 뿐 아니라, 이온의 흐름에 의해서도 발생한다는 것을 참고하라.)

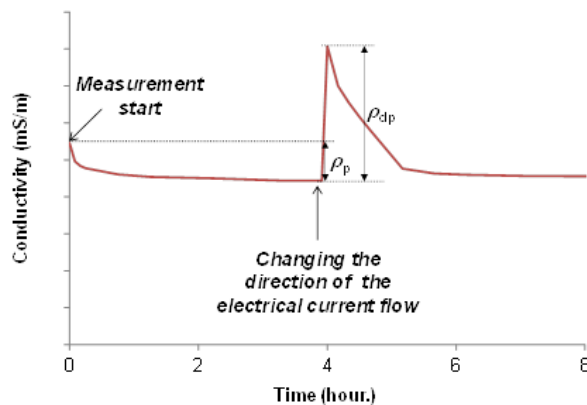


그림 2-21. Schematic of conductivity change by polarization (ρ_p) and depolarization (ρ_{dp}).

● 실험결과

염화나트륨량을 포함한 CNT/시멘트 복합재료의 전도성은 그림 2-22에 나타나있다. 일반적으로 시멘트 복합재료의 전도성은 염화나트륨 함량이 증가함에 따라 같이 증가하는 경향이 있었다. 그러나 염화나트륨 함량이 1-2% 및 3-4% 증가할 때, CNT0.3% 시편의 전도성은 감소되었다. 재료, 혼합비, 제작 과정이 동일할 때, CNT/시멘트 복합재료의 전도성이 2~3배 변동될 수 있음을 유의해야한다. 따라서 본 연구에서는 그 2-22에서 보이는 회귀 곡선이 염

염화나트륨 함량에 따라 전도성을 전반적으로 변동시키는 경향을 나타낸다. 이는 샘플사이의 작은 변동보다 더 중요하다.

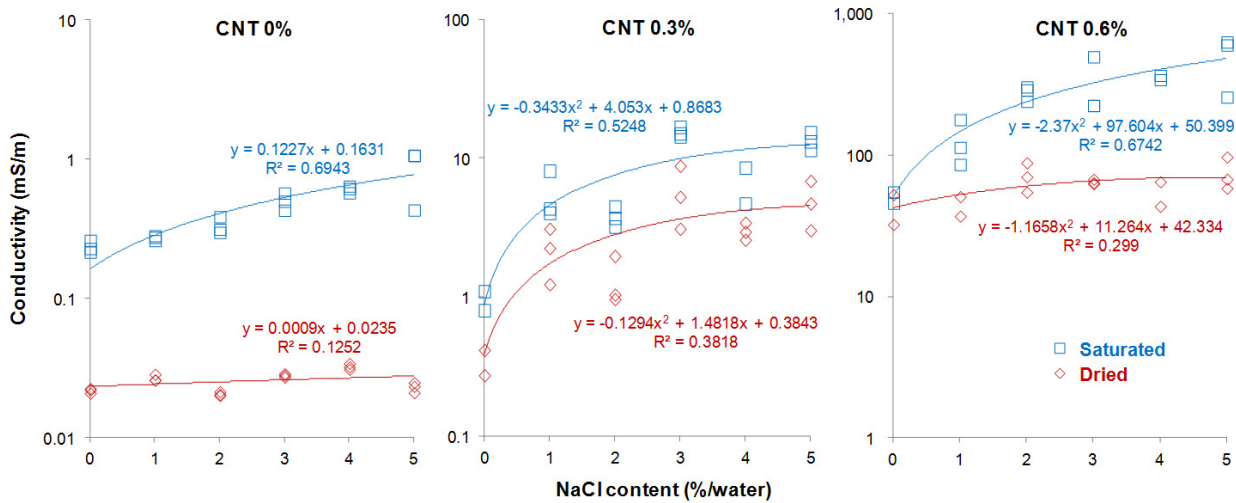


그림 2-22. Conductivities of CNT/cement composites with various sodium chloride contents.

복합재료의 전도성이 염화나트륨의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향이 있지만, 전도성 증가하는 정도는 복합재료 내의 CNT와 물의 함량에 영향을 받는다. CNTs가 없는 포화상태의 시멘트 복합재료의 전도성은 명백하게 염화나트륨의 함량이 증가함에 따라 증가한다. 그러나 건조 상태에서의 복합재료의 전도성 증가는 최소화된다. 또한 CNTs가 없는 수분함량 상태의 복합재료 시편의 전도성 변화는 염화나트륨 함량에 의한 것보다 더 유의하였다.

CNTs 0.3% 시멘트 복합재료를 보면 수분함량이 거의 없는 상태에서 염화나트륨 함량에 따른 전도성의 증가는 명백하게 관찰되었다. 이 시편의 수분함량에 따른 전도성 변화는 염화나트륨에 의한 것보다 작았다. 또한 염화나트륨 함량이 시멘트 무게의 0-0.2% 범위일 때(시멘트 무게의 0-1.2% 범위의 염화이온 함량일 때), 전도성의 변화는 가장 두드러졌다. 염화물 함량의 임계점이 일반적으로 시멘트 무게의 0.5-1.5% 범위인 것을 고려하여, CNTs 0.3% 시멘트 복합재료를 센서로서 사용했을 때 이 범위내의 염화물 함량의 모니터링 감도가 높아졌다.

시멘트 무게의 CNTs 0.6% 시멘트 복합재료를 보면 포화 상태와 건조 상태에서 측정된 전도성의 차이는 염화나트륨 함량 증가에 따라 증가되었다. 전도성의 증가가 포화 상태에서 유의했지만, 건조 상태에서는 유의하지 않았다.

이 현상들의 메커니즘은 다음과 같이 예상된다. CNTs가 없는 시멘트 복합재료를 보면, 포화 상태의 전도성은 공극수에서 염화 이온의 정도에 따라 증가된다. 그러나 시편이 건조 상태일 때, (그것들이 결합되었는지 아닌지) 염화 이온이 시멘트 매트릭스에 존재할지라도 전류의 경로로서 공극수의 연결이 분산될지도 모른다. 한편 작은 양의 CNTs를 사용한 시멘트 복합재료(본 연구에서 CNT 0.3%)를 보면 전류가 염화이온을 포함한 공극수뿐만 아니라 CNT 연결(네트워크)을 통해 흐를 수 있었다. 복합재료의 물이 건조되었을 때, 염화나트륨을 포함한 염화물 기반의 결정이 CNT 네트워크 사이에 침전될지도 모른다. 수용액에서 염화나트륨보다 낮은 전도성을 가질지라도, 염화나트륨 결정은 전도성 물질이다. CNT 네트워크 사이의 결정은 CNT 네트워크들의 전도율을 증가시킬 수 있다. 그러나 CNT 함량이 더 증가했

을 때(본 연구 CNT 0.6%), 복합재료의 전도성은 염화물 기반의 결정에 의해 영향을 받아 너무 높게 되었다. 그러나 이것은 수용액의 염화이온에 의해 영향을 받을 것이다.

다양한 염화나트륨 함량의 CNT/시멘트 복합재료의 분극 및 탈분극 요소는 다음의 그림 2-23 및 그림 2-24에 나타낸다. 분극 요소는 분극, ρ_p 에 의한 전도성 변화 사이의 비율로서 정의되고 분극 후 전도성은 안정화된다. 마찬가지로 탈분극 요소는 탈분극, ρ_{dp} 에 의한 전도성 변화 사이의 비율로서 정의되고 탈분극 후 전도성은 안정화된다.

CNT/시멘트 복합재료에서 분극과 탈분극은 전도도 및 수분함량에 의한 영향을 받는 경향이 있다. 따라서 본 연구에서는 분극 및 탈분극 요소는 상이한 수분 함량을 가진 복합재료에서 염화 함량을 조사하는데 사용될 수 있다고 생각하였다. 그러나 CNT와 수분 함량에 상관 없이 분극 요소와 염화나트륨의 관계가 거의 없었다. 또한 복합재료의 탈분극 요소는 CNT 함량이 증가할 때 감소되는 경향이 있지만, 탈분극 요소와 염화나트륨 함량 간의 관계가 없었다. 이는 분극과 탈분극 요소는 CNT/시멘트 복합재료에서 염화 함량을 추정하는 것에 적용할 수 없다는 것을 나타낸다.

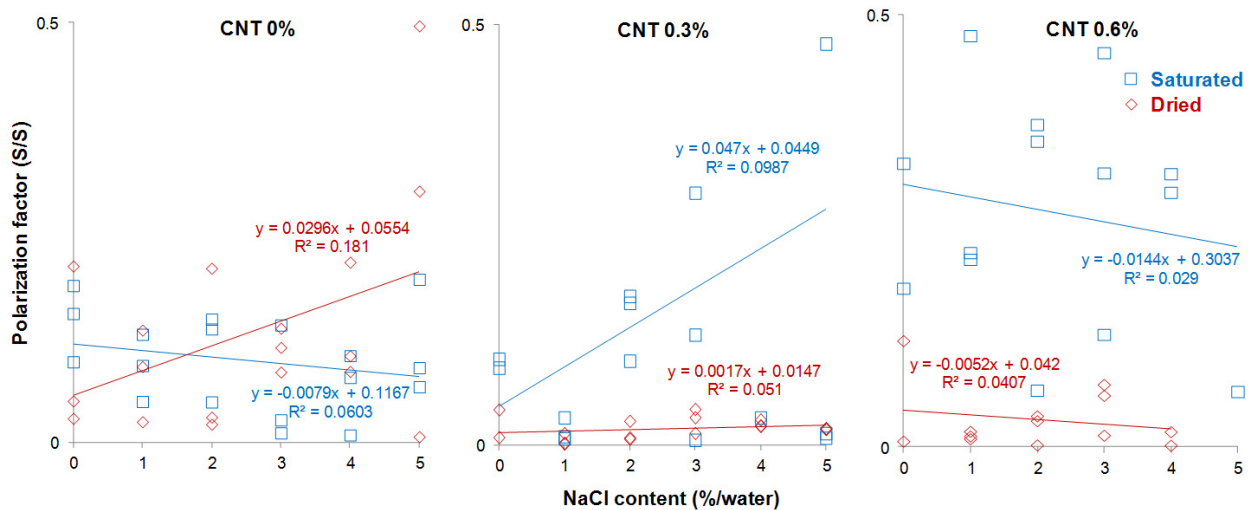


그림 2-23. Polarization factors of CNT/cement composites with various sodium chloride contents.

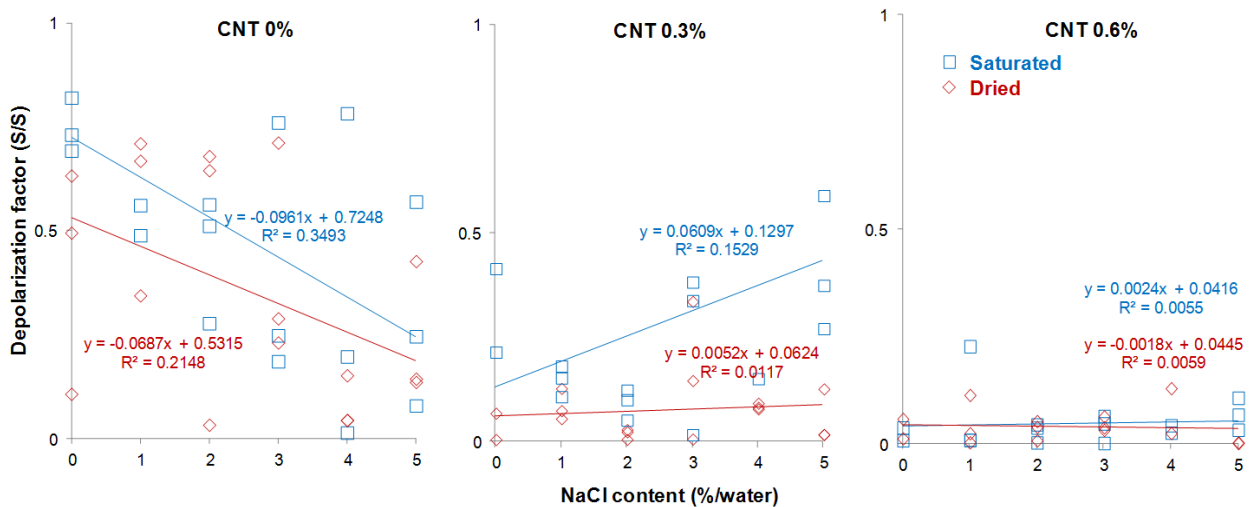


그림 2-24. Depolarization factors of CNT/cement composites with various sodium chloride contents.

● 모니터링 가능성 평가

본 연구에서 CNT/시멘트 복합재료에서 염화나트륨 함량은 시편의 전도성을 기반으로 회귀분석을 통해 조사하였다. “윈도우 SSPS 12.0” 프로그램을 사용하여 분석하였다.

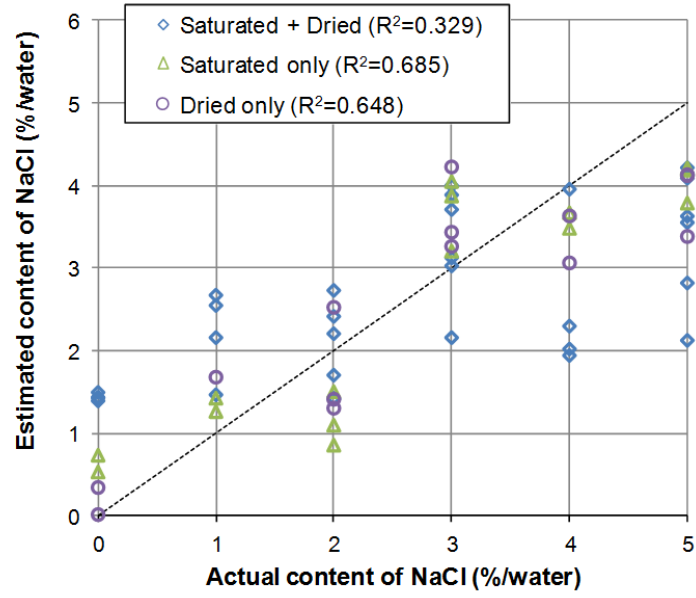
분석으로부터 얻어진 추정식(추정방정식)은 표2-3에 제시되어있다. 또한 실제와 예상 복합재료의 염화나트륨 함량 간의 관계도는 그림 2-25에 나타나있다. CNT 0.3%의 경우, 추정방정식을 포화, 건조 시편의 전도성을 별도로 얻었을 때, 추정 방정식에서 결정계수의 값(그림 2-25에 나타난 R-squared, R^2)은 0.65보다 더 높았다. 그러나 모든 시편의 전도성이 추정에 사용되었을 때, 수분함량에 상관없이 R^2 는 0.329로 감소하였다. CNT 0.6%의 경우, 포화된 시편에서 R^2 가 약 0.73이었지만 건조된 시편에서는 그 값이 0.3미만으로 급격하게 감소되었다. 포화, 건조 시편 모두 추정에 사용되었을 때, R^2 는 0.25로 감소하였다. 추정을 위해 CNT 0.3%와 CNT0.6%의 전도성의 조합을 사용함으로써, 포화 및 건조 상태 시편을 모두 사용하였을 때 0.38인 것에 반면 R^2 는 포화 및 건조 상태의 값이 0.84, 0.77로 각각 증가하였다.

이러한 결과는 추정을 위한 다양한 CNT 함량으로 제작한 CNT/시멘트 복합재료의 전도성을 사용함으로써 염화물 모니터링의 정확성이 개선 될 수 있음을 나타낸다. 또한 수분 함량을 알았을 때 R^2 가 증가하기 때문에 모니터링의 정확성을 높이기 위해 복합재료의 다른 수분함량 측정 방법이 필요하다.

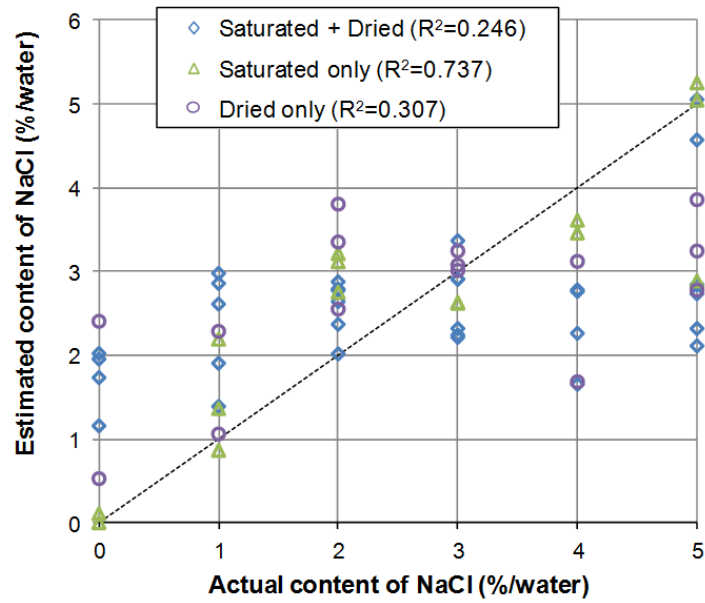
<표 2-3> Estimating equations for sodium chloride contents in CNT/cement composites

Specimen	Equation ^a
CNT 0.3%	$1.241\rho_{C0.3} - 4.2 \times 10^{-5} \rho_{C0.3}^2 - 1.973\sqrt{\rho_{C0.3}} + 2.189$ (for saturated and dried specimens) $2.645\rho_{C0.3} - 7.1 \times 10^{-5} \rho_{C0.3}^2 - 6.207\sqrt{\rho_{C0.3}} + 4.216$ (for saturated specimens) $0.650\rho_{C0.3} - 9.3 \times 10^{-5} \rho_{C0.3}^2 - 1.998\sqrt{\rho_{C0.3}} - 1.202$ (for dried specimens)
CNT 0.6%	$-0.066\rho_{C0.6} - 4.5 \times 10^{-5} \rho_{C0.6}^2 - 1.314\sqrt{\rho_{C0.6}} - 4.231$ (for saturated and dried specimens) $-0.020\rho_{C0.6} - 1.0 \times 10^{-5} \rho_{C0.6}^2 + 0.718\sqrt{\rho_{C0.6}} - 4.148$ (for saturated specimens) $-4.39 \times 10^{-4} \rho_{C0.6}^2 + 1.684\sqrt{\rho_{C0.6}} - 8.598$ (for dried specimens)
Combination of CNT 0.3% and CNT 0.6%	$1.194\rho_{C0.3} - 4.3 \times 10^{-5} \rho_{C0.3}^2 - 1.945\sqrt{\rho_{C0.3}} - 0.045\rho_{C0.6} + 3.4 \times 10^{-4} \rho_{C0.6}^2 - 0.82$ (for saturated and dried specimens) $1.458\rho_{C0.3} - 3.7 \times 10^{-5} \rho_{C0.3}^2 - 3.667\sqrt{\rho_{C0.3}} - 0.018\rho_{C0.6} + 8.0 \times 10^{-5} \rho_{C0.6}^2 - 1.45$ (for saturated specimens) $2.012\rho_{C0.3} - 1.51 \times 10^{-4} \rho_{C0.3}^2 - 1.227\sqrt{\rho_{C0.3}} - 1.97 \times 10^{-4} \rho_{C0.6}^2 + 0.185\sqrt{\rho_{C0.6}} -$ (for dried specimens)

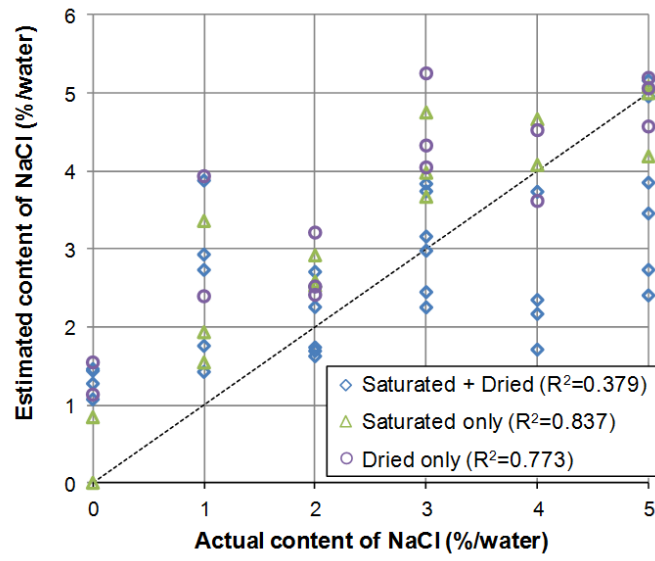
^a $\rho_{C0.3}$ and $\rho_{C0.6}$ denote conductivities of CNT 0.3% and CNT 0.6% specimens, respectively



(a)



(b)



(c)

그림 2-25. Actual vs. estimated contents of sodium chloride in CNT/cement composites: (a) CNT 0.3%, (b) CNT 0.6%, and (c) combination of CNT 0.3% and CNT 0.6% specimens.

제3장 최종 연구성과 및 활용방안

1. 주요성과

가. 정성적 연구성과

- 10~100 mS/m급 고전도성 CNT/시멘트 복합재료 개발 (CNT 함량 0.6wt.%/cement)
 - 수분함량 및 주변 철근 배치에 따른 전기전도도 변화량 최소화 확인
- 시멘트 복합재료의 균열 모니터링 방법 개발: 세계 최초 보고
 - 균열폭 0.2 mm 이상에서 시멘트 복합재료의 전기전도도 특성 결과 (직접균열시험에 따른 균열여부 확인: 오차범위 5% 이내, 0.2mm 범위 측정에 따라 전기전도도 1/2~1/10 배 증가 확인)
 - CNT/cement composite를 RC에 매립한 경우의 모니터링 가능성 판단: 균열 발생에 따라 전기전도도가 약 1/2 수준으로 감소
- 시멘트 복합재료의 염소침투 모니터링 방법 개발: 세계 최초보고
 - 해수 농도 범위(NaCl 0~5%)의 염수 침투에 따른 모니터링 효율 R2 0.5 이상 (직접 침투시험에 따른 전도성 변화 확인, 초기 염소량 1 wt%/cement 범위 측정에 따라 전기전도도 10배 이상 증가 확인)

나. 정량적 연구성과

- SCI(E)급 저명 해외학술지 논문 4편 게재
 - Kim, G. M., Naeem, F., Kim, H. K., & Lee, H. K. (2016). Heating and heat-dependent mechanical characteristics of CNT-embedded cementitious composites. *Composite Structures*, 136, 162-170. (Impact Factor: 3.853)
 - Kim, H. K. (2015). Chloride penetration monitoring in reinforced concrete structure using carbon nanotube/cement composite. *Construction and Building Materials*, 96, 29-36. (Impact Factor: 2.421)
 - Kim, H. K. (2015). Feasibility study on measurement of water absorption in fine aggregate with macroporous surface via centrifugal compaction. *Construction and Building Materials*, 95, 421-430. (Impact Factor: 2.421)
 - Kim, H. K. (2015). Utilization of sieved and ground coal bottom ash powders as a coarse binder in high-strength mortar to improve workability. *Construction and Building Materials*, 91, 57-64. (Impact Factor: 2.421)
- 국내 등재학술지 논문 2편 게재
 - 김형기. (2015). 잔골재 표준입도를 고려하여 조파쇄 바텀애시를 혼입한일반강도 모

르타르의 성능. Journal of the Korea Concrete Institute, 27(5), 531-539.

- 김형기. (2015). 미연소 섬유분말에 의한 도시 쓰레기 소각재 혼입 시멘트 복합재료의 성능감소. 자원리사이클링 : 한국자원리사이클링학회지 / v.24 no.4, 2015년, pp.3-11.

- 국내학술대회 논문 2편 발표

- 김형기. (2015). 탄소나노튜브 혼입 고전도성 시멘트 복합재료의 콘크리트 염소침투 센서 활용가능성 검토. 한국콘크리트학회 2015 봄 학술대회 논문집, pp. 371-372.
- 임민주, 김형기. (2016). 탄소나노튜브 혼입 고전도성 시멘트 복합재료의 균열폭과 전기전도도 간의 관계. 한국콘크리트학회 2016 봄 학술대회 논문집, pp.

- 국내특허출원 2건

- 김형기. 고전도성 시멘트 복합재료를 이용한 철근 콘크리트 내 균열 감지방법. 출원번호 10-2014-0183174
- 김형기. 고전도성 시멘트 복합재료를 이용한 철근 콘크리트 내 염소 침투 감지방법. 출원번호 10-2014-0182471

2. 연구성과 활용방안

가. 구조물 설치계획

아래 그림과 같이, 콘크리트 구조에서 균열이 쉽게 발생할 수 있는 휨/전단부위에 CNT/시멘트 복합재료를 설치할 수 있으며, 그 외에 대규모 지하구조물의 균열위험부, 매스콘크리트 구조물에서의 균열위험부위에 대해 본 기술 설치가 가능하다.

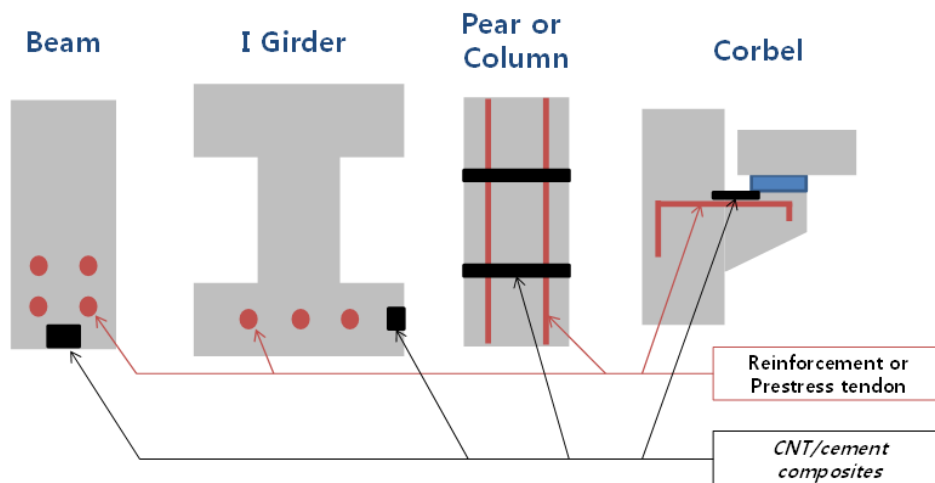


그림 3-1. 균열 모니터링을 위한 CNT/시멘트 복합재료의 예상시공위치

콘크리트에 복합재료를 설치할 수 있는 방법은 크게 1) 신규구조물 대상 설치, 2) 기설구조

물 대상 설치로 구분될 수 있다. 먼저 신규 구조물의 예상 설치 순서는 다음과 같다.

- CNT/시멘트 복합재료를 bar 혹은 일정형태로 제작 후 Electrode 설치
- 철근 혹은 와이어메쉬에 복합재료 bar 설치
- 콘크리트 타설
- Electrode에서 나온 선을 전기전도도 측정 장비에 연결
- 전도성 모니터링



그림 3-2. 신규구조물을 고려한 CNT/시멘트 복합재료 설치방법 예시: CNT/시멘트 복합재료의 제작형태예상 (좌)40) 및 철근에 복합재료 설치 방법 (우)44)

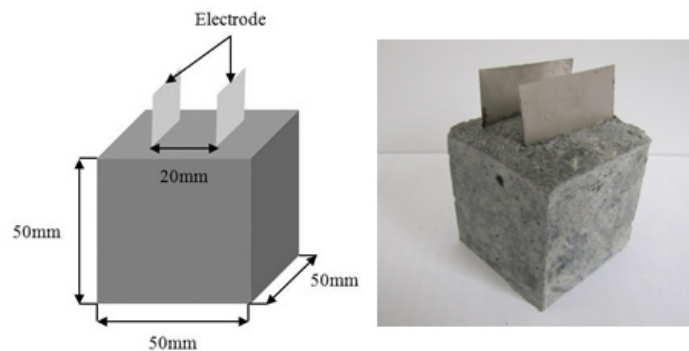


그림 3-3. 기존 CNT/시멘트 복합재료의 Electrode 설치: 구리판을 사용, 구리판의 부식을 막기 위해 구리판 표면에 전도성 페인트 도포²¹⁾

그 외에 기설 구조물에 대한 CNT/시멘트 복합재료 외부 설치 순서는 다음과 같다.

- 전동톱을 사용해 기설 콘크리트 표면에 일정 깊이로 파냄
- 현장에서 CNT/시멘트 복합재료 배합 후 기설 콘크리트의 홈에 투입, Electrode 설치
- Electrode에서 나온 선을 전기전도도 측정 장비에 연결
- 전도성 모니터링



그림 3-4. 기설구조물을 고려한 CNT/시멘트 복합재료 설치방법 예시: 기존 콘크리트 홈파기 예시 (좌)⁴⁵⁾, 홈에 복합재료를 설치(우)⁴⁶⁾

나. 기술 수요처

① 열화가 진행된 기설 건축물

토목구조물과 달리, 건축구조물의 경우 그 건축물의 수가 많고 여러 곳에 분포되어 있다는 특징이 있다. 따라서 교량과 같은 구조물은 정부주도의 유지관리가 가능하지만 건축물은 그 숫자의 측면에서 유지관리가 불가능하다. 본 기술과 같은 모니터링 기법을 이미 열화가 진행되었거나, 열화될 위험성이 있는 구조물의 위험부위에 일부 적용하여 균열을 모니터링할 수 있다. 특히, 일부 위험부위에 대한 적용만으로도 건전도 모니터링이 가능하다. 한편, 기술이 실용화되기 위해서는 기술의 개발과 함께, 기술적용을 위한 금액을 어디에서 지출할 것인지에 대한 고려가 필요하다. (예: 건물주 or 정부 or 지방자치단체)

② 해안·수변에 위치한 기설/신규 교량구조물

교량은 탄산화, 염해, 동결융해에 노출 되어있을 뿐 아니라 반복하중을 받는 구조물이기 때문에 내구성 문제가 자주 발생한다. 최근 이상기온으로 인한 적설량 증가로, 융설제인 염화칼슘(CaCl_2)을 대량 살포하여 콘크리트의 팽창균열이 발생하고 있다 (칼슘옥시클로라이드 형성으로 인한 팽창)⁴¹⁾. 아래 그림과 같은 철근의 염해방지공법이 적용되지만, 이로 인한 구조물 시공비용 및 유지관리비용 증가가 발생하고 있다⁴¹⁾. 한국도로공사의 관리교량 8,267개소 가운데 전기방식시설이 설치되어 있는 교량은 모두 12개다 (1981년 남해 제 2지선 상의 조만강교를 시작으로 5개 교량 기초하부의 강관파일에 적용, 콘크리트의 경우 2003년 소래교에 최초 적용 후 현재 5개 교량에 적용)⁴¹⁾. 그 밖에, 희생양극식은 2007년 수어천교에 유일하게 적용⁴¹⁾ 중이다. 따라서 염해와 균열에 의한 콘크리트의 성능감소를 사전에 모니터링 해야 할 필요가 있다.

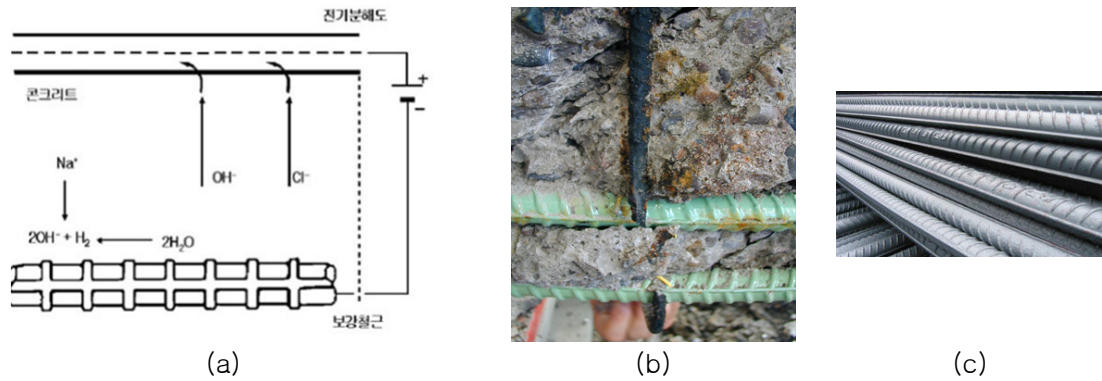


그림 3-5. 기존 염해방지법^{38,39)}: (a) 외부전원방식, (b) 에폭시도막 철근, (c) 아연도금 철근 (희생양극식)



그림 3-6. 외부전원방식 시공절차⁴¹⁾: 기존구조물의 표면을 파손하고 철근을 정리한 후 기준전극 및 양극재 설치, 몰탈 주입을 위한 거푸집 설치 등의 복잡한과정이 필요

③ 초고층·대형 건축물

지난 10년간 타워팰리스, 하이페리온, 광교 신도시, 제2롯데월드 등 초고층 건축물의 건설이 활발하며, 국외 또한 부르즈 칼리파, 타이페이101 등 다양한 초대형 건축물 등의 시공이 활발히 진행 중이다. 초고층/대형 건축물에서는 경제성 있는 구조단면 확보를 위해 고성능·초고성능 콘크리트 구조를 활용하지만, 이러한 콘크리트는 취성적 경향이 강하기 때문에 균열의 전파속도가 매우 빠르고 따라서 철근을 사용했음에도 불구하고 균열에 의한 붕괴에 매우 취약하다. 따라서, 현재 기술로는 초고층 구조물에서의 콘크리트 균열 모니터링 기술이 부재하다. 본 기술을 벽체/슬래브/깊은보의 전단면, 지하구조 등에 적용하여 균열을 모니터링 할 수 있다.

④ (해양) 플랜트, 원전구조물

해양 플랜트 혹은 원전구조물에는 RC구조와 함께 PSC 구조가 자주 사용된다. PSC구조에 균열이 발생할 경우, Tendon 회복 등의 방법을 활용해 구조적으로 균열을 제거하는 것이 가능하다. 이 때 본 모니터링 기술은, 1) 균열 발생 모니터링을 통한 Tendon 회복 시기결정, 2) Strain 측정을 통한 Tendon loss량 추정 등에 활용될 수 있다. 그 밖에도 Subsea 해양플랜트에서의 염소 침투 측정 등이 가능할 것으로 판단된다.

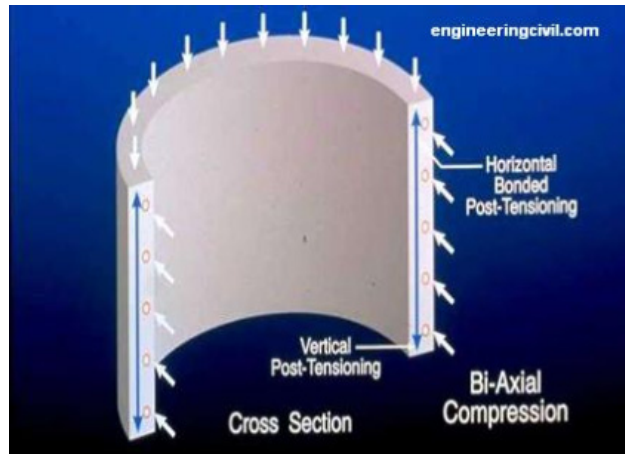


그림 3-7. 원전구조물에서 사용되는 PSC 구조⁴³⁾

다. 개발성과품의 실용화 계획

① 시멘트 복합재료의 균열 모니터링

- 관련 기술의 규정화 계획: 균열폭-균열깊이-전기전도도 간의 관계에 대한 확률함수 도출을 통해 균열여부 파악의 확률론적 측정가능성 여부를 규격 혹은 규정화 함
- 제품성능 일반화 계획: CNT/cement 복합재료의 전기전도도는 배합 상태에 따라 시편간 편차가 크므로 이를 일반화 하는 기술 확보가 실용화 측면에서 중요
- 상품화 계획: 단종 배합설계를 특허출원 하여 관련 배합, 구성시스템 및 시공 과정 등에 대한 상품화를 추진

② 시멘트 복합재료의 염소침투 모니터링

- 환경조건에 대한 결과 일반화: 온도 및 수분 흡수 정도에 따른 교정함수를 측정유도 하여 여러 환경조건에서도 센서로서의 사용이 가능하도록 결과를 일반화함
- 상용화 계획: 기존에 염소침투 모니터링을 위해 활용하던 음극사다리 시스템 혹은 전기화학 스펙트럼 분광 시스템과의 가격경쟁력 및 활용 안정성 비교를 통해 제품의 상용화를 추진함

제4장 연구성과의 파급효과

1. 사회 경제적 측면

가. 콘크리트 구조물의 사용연한연장을 통한 CO2 저감

본 기술 활용 시, 적절한 시기에 콘크리트 구조물의 건전도를 평가 할 수 있으며 이를 통해 효과적인 유지보수가 가능해진다. 콘크리트 구조물에 대한 효과적인 유지보수는, 콘크리트 구조물의 사용연한 연장(Service life extension)으로 이어지게 된다. 전체 산업중 이산화탄소 배출량 순위 중, 2위가 시멘트, 4위가 철강산업이며, 전 세계 이산화탄소 발생량중 약 6~8%가 철근콘크리트 구조물 건설에 관련된 점을 감안할 때⁴⁷⁾, 콘크리트 구조물의 사용연한 연장기술은 이산화탄소 배출량 감소에 효과가 있을 것으로 판단된다. 세계 전체 온실가스 배출량의 42.3%의 높은 비율을 차지하고 있는 건설 분야는 최근의 탄소 저감 흐름에 맞춰 2020년 대비 30%로 감축 목표를 설정⁵⁰⁾하였으며, 본 사용연한연장기술은 이러한 탄소저감 목표달성에 일조할 수 있다.

나. 첨단 콘크리트 구조물 시공기술의 건설경쟁력 강화 및 안정성 확보

2020년까지 국내외 대형 건설업체들이 서울, 인천, 부산 등에 건설하고자 하는 초고층 빌딩이 10여 개에 이르고, 경상남도과 전라남도가 함께 추진하고 있는 남해안시대라는 모토아래 남해안을 따라 20여 개의 대형 교량을 계획하는 등 첨단 콘크리트 구조물을 필요로 하는 프로젝트가 국내에서 활발히 진행되고 있으므로^{48,49)} 본 기술 적용시 국내 건설경쟁력이 증가된다. 본 기술은 정부의 ‘창조경제추진단’에서 설정한 9대 신성장 전략사업중 하나인 ‘Subsea 해양 플랜트’의 건설경쟁력 및 구조안정성 확보에 긴밀한 관련이 있는 기술이므로 정부의 R&D 정책방향과 부합한다.

다. 시장파급 효과

2008년도 기준으로 국내 건축물 보수시장의 규모는 약 9.1조원이고, 2008년 개수 중심의 리모델링 시장의 규모는 약 7.6조원으로 이 둘을 합산한 전체 리모델링 시장의 규모는 16.7조원에 달한다⁵²⁾. 이는 전체 건설시장의 10.9%를 차지하는 것으로 추산됨⁵²⁾. 따라서 본 기술 개발에 의해 이러한 시장에 대한 기술진입이 가능할 수 있다. 구조물의 사용연한연장기술을 통해 유지보수를 최소화 할 경우, 현재 전 세계에서 건설 구조물 유지·보수에 소비되고 있는 약 80억 달러의 사회비용⁵⁰⁾중 일부의 절감이 가능하다. 특히, 세계 건설시장은 2007년 기준으로 4,837 조원 규모이며 경기침체에도 불구하고 4.6 % 수준의 성장률을 나타내는데⁵¹⁾, 이러한 건설 시장 중 콘크리트가 차지하고 있는 부분을 생각할 때 이러한 새로운 개발을 통한 시너지 효과는 막대할 것으로 기대된다.

2. 기술, 학술적 측면

본 연구는 소니케이션 없이 탄소나노튜브를 혼입한 시멘트기반 재료를 콘크리트의 균열/염소침투 모니터링에 활용하는 연구로서, 전 세계적으로 타 논문과 보고서 등에 제안된 적이 없다. 특히, 지금까지 불가능했던 철근콘크리트 구조의 균열기반 모니터링 및 염소침투 모니터링을 가능하게 할 수 있다. 본 연구결과와 같은 혁신적 융합 연구를 통해 기존의 건설분야 연구에 있어서의 한계점을 해결 할 수 있으며, 특히 국내의 다분야간 융합연구에 있어서 건설 분야에서의 선구적 역할을 수행 할 수 있다.

그 밖에도, NT 융합 건설재료기술에 대한 기술이전, CNT 혼입 복합재료의 건설재료로서의 활용성 증대를 위한 세미나 등을 통한 기술 확산이 가능하다. 연구된 재료기술에 대한 강좌 개설을 통해 연구조원 양성, CNT 기술 이외의 전도성 폴리머·나노금속과 같은 특수 첨단 신소재의 토목분야 적용을 위한 세미나 개최 등이 가능하므로 이에 따른 학문의 발전 및 연구 인력의 양성 역시 가능하다. 이후 다학제간 연계를 통한 다른 연구 아이디어의 창출 및 이에 의한 전반적 융복합 연구 발전에 기여할 것으로 기대된다.

제5장 추가연구 필요성

본 과제를 통해 수행한 연구는, CNT/시멘트 복합재료를 활용한 모니터링 기술의 가능성 여부를 최초로 시험한 것이다. 따라서 본 과제에서 개발된 모니터링 기술에 대한 측정 신뢰도에 대한 연구가 추가로 진행되어야 한다. 이에 대한 세부적 예상 연구내용은 다음과 같다.

① 시멘트 복합재료의 함수율 최소화 기법 개발

CNT를 혼입하여 전기전도도를 개선시킨 시멘트 복합재료는 콘크리트와 동일 거동을 하므로 모니터링 자체는 매우 우수한 특징이 있으나, 수분에 의해 모니터링 정확도가 감소할 수 있는 가능성이 있다. 복합재료로의 수분 침투를 막기 위해 폴리머로 코팅하여 콘크리트 구조에 혼입할 경우 콘크리트와 동일거동을 하지 않는다는 단점이 발생한다. 따라서 복합재료 자체의 발수성능을 개선하는 것이 유리하다. 이를 위해 사용할 수 있는 방법은 수용성 폴리머-시멘트 매트릭스를 도입하는 것이다.

② 시멘트 복합재료의 흡수/건조 수축량 검토

고전도성 시멘트 복합재료의 제작을 위해서는 가급적 CNT의 함유량을 늘려야 하며, 이때 CNT 함량을 Percolation threshold 까지 증가시키기 위해서는 골재를 사용하지 않는다. 따라서 건습환경 상태에서 수축/팽창량이 주변의 콘크리트와 다를 수 있다. 이 경우, 여름철 고온건조 환경에서 장시간 건조됨에 따라 콘크리트에 부착된 시멘트 복합재료에 균열이 발생하여 장기적인 모니터링이 불가능할 가능성이 있다. 따라서 이러한 사용균열 발생을 최소화 하기 위해 무수축화, 균열저항성 개선 등의 재료적 기술개발이 필수적이다.

③ 시멘트 복합재료를 위한 적정 전극(Electrode) 개발

고전도성 시멘트 복합재료의 전기전도도를 측정하기 위해서는 무엇보다 전기전도도를 측정하기 위한 전극이 필요하다. 기존 연구에서 사용하던 전극의 경우 비록 전극 자체를 스테인레스 스틸을 사용한다 하더라도 이를 전선과 연결해야 하는데, 이 연결부위에서 문제가 발생하는 경우가 많다. 용접을 통해 전선을 부착시킬 경우에 이 용접 부분에 대해 방수 처리가 적절히 가해지지 않으면, 이 용접부와 매설 전선에서 부식이 발생한다. 따라서, 매설된 전극과 전선이 일체화 될 수 있도록 하면 이 문제를 해결할 수 있는데, 이를 해결하기 위한 효과적인 방법 중 하나는 전도성 폴리머를 전극과 전극-전선 용접부에 코팅하는 것이다. 따라서 이러한 전도성 폴리머 코팅 전극에 대한 연구가 요구된다.

④ 전도성 시멘트 복합재료 활용 모니터링을 위한 데이터 프로세싱

고전도성 시멘트 복합재료로부터 받아진 정보는 우선 전기전도도이다. 그러나 그 외의 전기적 특성인 임피던스, 미세전압 유전률 등의 측정이 가능하다. 이렇게 수집된 데이터를 확률론적으로 평가할 수 있는 기술이 필요하다. 현재까지는 균열 발생 전 혹은 염소침투 전 전

기전도를 Reference로 하여, 이보다 급격히 감소하면 균열 발생, 이보다 급격히 증가하면 염소 침투라고 판정하는 시나리오지만 실제 균열 발생 및 염소침투를 판정하는 Threshold 혹은 Criteria가 명확히 정해지지 않았다. 특히, 이 결과 값은 시편의 함수 상태에 의해서도 변화 하므로 이에 대한 기준을 정확히 결정하는 것은 전기전도도 data base를 활용한 확률론적 접근이 요구된다.

참고문헌

- 1) 오주, 정병열, 콘크리트 구조물 진단 및 유지관리, 기문당
- 2) <http://techgraffiti.com/news-seven-quaking-bridges-collapsed-costing-lives>
- 3) http://postfiles13.naver.net/20130223_268/inexko_1361616518751jTHBa_JPEG/f10.jpg?type=w2
- 4) <http://intercivil.com.ne.kr/aj/fos1.jpg>
- 5) Wang, Q., &Wu, N. (2012). A review on structural enhancement and repair using piezoelectric materials and shape memory alloys. Smart Materials and Structures, 21(1), 013001.
- 6) <http://intercivil.com.ne.kr/aj/fos1.jpg>
- 7) <http://www.idinspections.com/wp-content/uploads/Acoustic-emission-phenomenon.png>
- 8) <http://www.ndt.net/article/mendt03/saleh/saleh.htm>
- 9) 손훈, 2010, 녹색 에너지 기반시설물을 위한 스마트 스캐닝 시스템 개발, 2010년도 연구재단 중견연구자지원사업(도약연구:도전) 신규과제 연구계획서
- 10) <http://corrosion.ksc.nasa.gov/images/con1.jpg>
- 11) <http://www.bwdist.com/blog-images/corrosion4.jpg>
- 12) 조성형, 임영철, M. Ismail, 이한승, 2010, 비파괴 철근 부식 진단을 위한 매립형 미니센서 개발에 관한 기초적 연구, 구조물진단학회지 제14권 제6호, 179-187.
- 13) <http://www.kenpapai.com/boston2002/christ9254.jpg>
- 14) <http://precastnz.org.nz/wp-content/uploads/2012/09/precast-concrete-bridge-11.jpg>
- 15) 박상준, 원철, 이상수, 권영호, 박칠림 (1997) “흑연을 혼합한 발열모르타르의 전기적 특성에 관한 연구”, 한국콘크리트학회 1997년도 가을학술발표회 논문집, vol. 9 no. 2, pp. 137-142.
- 16) 최길섭, 소양섭 (2000), “전기전도성 재료를 혼입한 시멘트 모르타르의 전기적 특성에 관한 연구”, 한국콘크리트학회 2000년도 가을 학술발표회 논문집(II), vol. 12 no. 2, pp. 933-938.
- 17) 손영정 (2010), “전도성 재료를 혼입한 모르타르의 물리적 특성에 관한 연구”, 한서대학교 토목공학과 석사졸업논문
- 18) Lee, H.K. and Park, I.S. (2012)“Manufacturing method of carbon nanotube-graphene/cement composite improved in eletrical conductivity”, December 12, patent pending. (Application No. 10-2012-0148434)
- 19) Kim, H.K. (2013) “Smart construction materials: Current research on advanced and eco-friendly construction materials”, *The Eighth KAIST - Tongji University Symposium on Civil Engineering*, Aug.9.
- 20) Kim, H.K., Nam, I.W. and Lee, H.K. (2013) “Enhanced effect of carbon nanotube on mechanical and electrical properties of cement composites by incorporation of silica fume,” *Composite Structures*, accepted.
- 21) Kim, H.K., Nam, I.W. and Lee, H.K., 2013, Overview of electrical performance of cement composites incorporating carbon nano-materials, 2013 Autumn Conference of Korean Society of Civil Engineering, Kangwon, Korea, October, 23-25. (in Korean)
- 22) 박일성, 2013, 탄소나노튜브/그래핀 혼입 모르타르 복합체의 전기적 특성, KAIST 석사

학위논문

- 23) 이철호, 수질측정에서의 전기전도도 측정, 2010년 제어계측분야별 동향과 기술변화, C&I, 2010.1.
- 24) http://www.haylesgeoscience.ca/images/Palacky1988_ec_diag.png
- 25) Saafi, M. (2009). Wireless and embedded carbon nanotube networks for damage detection in concrete structures. Nanotechnology, 20(39), 395502.
- 26) <http://goodeconomy.hani.co.kr/files/2013/05/%EB%B0%A9%EA%B8%80%EB%9D%BC%EB%8D%B0%EC%8B%9C.jpg>
- 27) 우리의 전통문화 구들(온돌)”, 국제구들학회, 2003,
- 28) <http://www.diginfo.tv/v/12-0025-r-en.php>
- 29) http://www.future-carbon.de/en/Carbo_e-Therm
- 30) "Self-heating concrete using carbon nanofiber paper", July 20, 2011, pending. (Application No. US 13/186,770)
- 31) 최영진 (2011), ‘탄소나노튜브(CNT)의 상용화 현황 및 시장 전망’, 한국산업기술평가관리원(KEIT PD ISSUE VOL 11-4)
- 32) <http://wings.buffalo.edu/academic/departement/eng/mae/cmrl/index.html> (Composite Materials Research Laboratory Website)
- 33) 한국과학기술원 (2013), 미래창조과학부 핵심연구지원사업 - 탄소나노튜브를 활용한 기능성, 초고강도경량 콘크리트 개발 연차보고서
- 34) KETI(한국전자부품연구원), ‘KETI 기술사업화대상기술 2013~2014’
- 35) <http://blog.naver.com/PostView.nhn?blogId=gnmmobile&logNo=70168500091>
- 36) http://www.ebn.co.kr/news/n_view.html?id=614376
- 37) (주)위너테크 (2007), ‘폐 MoSi₂ 소재의 초고온 발열체 및 Paste 양산화 제조공정기술 개발’, 환경부 산업과제 보고서
- 38) <http://cce.engr.oregonstate.edu/structural/corrosion.html>
- 39) <http://korean.alibaba.com/product-gs/hot-rolled-galvanized-construction-deformed-twisted-steel-rebar-772351324.html>
- 40) 박은구, 강희권, 김진만, 2013, 순환자원으로써의 폐콘크리트 재활용 공정부산물인 폐콘크리트 미분의 활용기술, 한국건설순환자원학회지, 제8권 제3호, 2013.9월, pp.20-2
- 41) 김유식, 이춘혁, 정운영, 김홍삼, 2013, 해안구조물의 전기방식시설 적용 및 유지관리, 콘크리트학회지, 2013년 25권6호, pp. 52-55.
- 42) Han, S. and Popovics, J.S., 2013, Application of fully contactless ultrasonic surface waves to evaluate concrete, presented at ACI, Minnesota (“민지영, 2013, 초음파를 이용한 비접촉식 콘크리트 내구성 진단기술, 한국건설순환자원학회지, 8(4), pp. 38-43.”에서 참조)
- 43) <http://www.engineeringcivil.com/wp-content/uploads/2011/06/bi-axial-compression.JPG>
- 44) <http://cf235.uf.daum.net/R400x0/2477F74152C0F82A1E4F1C>
- 45) <http://www.tapsconcretecutting.com/wp-content/uploads/2012/11/cutting-concrete.jpg>
- 46) http://img.directindustry.com/images_di/photo-g/repair-grouts-concrete-60569-3326267.jpg
- 47) 한국건설기술연구원, 미래핵심기술 기획과제, 2010 - (국가통계포털 KOSIS 참고)
- 48) 국토해양부, “건설교통백서 2003”, 2004년

- 49) 경상남도청 홈페이지, <http://www.gsnd.net>
- 50) 건설교통기술평가원 (2009), “미래형 친환경 고성능 건설재료 개발”
- 51) 한국일보, “초고층 빌딩, 하늘 높은줄 모른다”, 2006.12.4
- 52) 2008년도 한국은행의 산업연관표 자료(2010).
- 53) 건설산업정보센터 (2012), ‘건설산업 공종별 수주 비중 추이’
<http://www.cnews.co.kr/uhtml/read.jsp?idxno=201205141526453530969>
- 54) <http://www.dongyangie.com/?module=Html&action=SiteComp&sSubNo=8>

[부 록]

1. 연구성과요약

□ 정량 · 정성적 성과

구분	성과목표	질적 성과검증 기준				질적 성과달성도	양적 성과목표	양적 성과달성도	달성률	해당 기관	예산 (백만원)
		질적 성과지표	목표치	측정방법	검증방법						
1차년도	소니케이션 미 활용CNT/시멘트 복합재료 개발	전기전도도	10 mS/m 이상	2 probe method	Saafi, 2009참조	10~100 mS/m	<최소성과목표> 특허: 출원 1건 SQ 논문: 1건 <최대성과목표> 특허: 출원 1건 SQ 논문: 1건 일반학술지 논문 1건 학술대회 논문발표 1편	특허: 출원 2건 SQ 논문: 2건 국내등재지 논문 1건 학술대회 논문발표 1편	200% (신술환산)	조선대	50
		CNT 혼입량 (경제성)	1 wt.% 이하	시험 배합 규정	-	0.6 wt.% 이하					
		압축강도	20MPa	직접압축	ASTM C39	40~100MPa					
2차년도	균열/염소침투 모니터링 적용 기능성 확인	균열 모니터링	가부	직접 균열 시험	오차범위 5% 이내 (Saafi, 2009참조)	균열모니터링 특성 확인 ^{a)}	<최소성과목표> 특허: 출원 1건 SQ 논문: 1건 <최대성과목표> 특허: 출원 1건 SQ 논문: 1건 일반학술지 논문 1건 학술대회 논문발표 1편 관련 기술 DB 도출 1건	SQ 논문: 2건 국내등재지 논문 1건 학술대회 논문발표 1편 관련 기술 DB 확보 1건	167% (신술환산)	조선대	25
		염소침투 모니터링	가부	직접침투 시험에 따른 전도성 변화	염소량 1% 범위 측정여부	염소침투 모니터링 특성 확인 ^{b)}					25
							<최소성과목표> 특허: 출원 2건 SQ 논문: 2건 <최대성과목표> 특허: 출원 2건 SQ 논문: 2건 일반학술지 논문 2건 학술대회 논문발표 2편 관련 기술 DB 도출 1건	특허: 출원 2건 SQ 논문: 4건 국내등재지 논문 2건 학술대회 논문발표 2편 관련 기술 DB 확보 1건	183% (신술환산)	조선대	100

a) 직접균열시험에 따른 균열여부 확인: 오차범위 5% 이내, 0.2mm 범위 측정에 따라 전기전도도 1/2~1/10 배 증가 확인

b) 해수 농도 범위(NaCl 0~5%)의 염수 침투에 따른 모니터링 효율 R2 0.5 이상 (직접침투시험에 따른 전도성 변화 확인, 초기 염소량 1 wt%/cement 범위 측정에 따라 전기전도도 10배 이상 증가 확인)

□ 성과리스트

○ 지식재산권

- 출원

출원일자	출원번호	특허명칭	출원국	출원기관명	발명자명
2014.12.18	10-2014-0183174	고전도성 시멘트 복합재료를 이용한 철근 콘크리트 내 균열 감지방법	대한민국	조선대학교 산학협력단	김형기
2014.12.17	10-2014-0182471	고전도성 시멘트 복합재료를 이용한 철근 콘크리트 내 염소 침투 감지방법	대한민국	조선대학교 산학협력단	김형기

○ 논문

게재일자	국내/ 국외	학술지 구분	학술지명	ISSN /ISBN	Vol. (No.)	논문명	주저자명	교신저자명	공동저자명
2016.2.29	국외	SCI(E)	Composite Structures	0263-8223	136	Heating and heat-dependent mechanical characteristics of CNT-embedded cementitious composites	김광목	이행기	김형기, Naeem, F.
2015.10.15	국외	SCI(E)	Construction and Building Materials	0950-0618	96	Chloride penetration monitoring in reinforced concrete structure using carbon nanotube/cement composite	김형기	김형기	-
2015.10.1	국외	SCI(E)	Construction and Building Materials	0950-0618	95	Feasibility study on measurement of water absorption in fine aggregate with macroporous surface via centrifugal compaction	김형기	김형기	-

2015.8.30	국외	SCI(E)	Construction and Building Materials	0950-0618	91	Utilization of sieved and ground coal bottom ash powders as a coarse binder in high-strength mortar to improve workability	김형기	김형기	-
2015.10.31	국내	등재지	한국콘크리트학회 국문논문집	1229-5515	27(5)	잔골재 표준입도를 고려하여 조파쇄 바텀애시를 혼입한일반강도 모르타르의 성능	김형기	김형기	-
2015.8.31	국내	등재지	자원리싸이클링	1225-8326	24(4)	미연소 섬유분에 의한 도시 쓰레기 소각재 혼입 시멘트 복합재료의 성능감소	김형기	김형기	-

○ 학술발표

발표일	국내/국외	개최국	학술회의 명칭	논문제목	비고
2015.5.15	국내	대한민국	한국 콘크리트 학회 2015 봄 학술대회	탄소나노튜브 혼입 고전도성 시멘트 복합재료의 콘크리트 염소침투센서 활용가능성 검토	한국콘크리트학회 2015 봄 학술대회 논문집, pp. 371-372.
2016.5.12	국내	대한민국	한국 콘크리트 학회 2016 봄 학술대회	탄소나노튜브 혼입 고전도성 시멘트 복합재료의 균열 폭과 전기전도도 간의 관계	한국콘크리트학회 2016 봄 학술대회 논문집, pp. 547-548.

○ 관련기술 DB

※ “[부록] 2. 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보”에 제시

2. 연구개발과정에서 수집한 과학기술정보 (관련기술 DB)

가. 소니케이션을 생략한 탄소나노튜브 혼입 모르타르의 유동적, 물리적 성능 검증[7]

본 자료는 소니케이션 과정을 이용한 CNTs 모르타르와 소니케이션 과정을 생략한 CNTs 모르타르의 분산성의 차이에 대한 것이다. 더 나아가서는 소니케이션 과정 없이, 일반강도(W/B 50%), 고강도(W/B 30%), 초고강도(W/B 20%) 모르타르의 플로우 특성, 밀도, 공극률, 압축강도에서의 CNTs의 영향을 각각 연구하였다. 뿐만 아니라, SEM 분석을 이용하여 모르타르 내 CNTs의 분산을 관찰하였다.

● 실험설계

실험에 사용된 Multi wall carbon nanotubes는 Carbon Nano-material Technology Co. Ltd.의 제품으로 열화학 기상 증착과정 (Thermal Chemical Vapor Deposition, CVD)에 의해 제작되어 95% 이상 정제되었다. CNTs의 지름은 5nm-15nm이고 그 길이는 10 μ m 정도이다. 아래그림은 실험에 사용된 CNTs의 SEM 사진을 나타내고 있다. CNTs의 반경은 25-40nm이다. 1종 포틀랜드 시멘트(C)와 실리카폼(SF)이 바인더 재료로 사용되었다. 시멘트와 실리카폼의 표면면적은 각각 352 m²/kg(by Blaine test)와 19,620 m²/kg(by BET test)이다. 실리카폼에서 SiO₂의 조성이 90%이상을 차지한다. 0.15-4.75 mm의 입도분포를 지닌 표면건조포화상태(S.S.D.)의 부순모래가 잔골재(A)로 사용되었다. 표면건조포화상태 잔골재의 비중과 흡수율은 각각 2.65와 0.8%이다. 그림 19의 SEM 사진은 FEI company의 FE-type SEM (Nova 230)을 사용하였다.

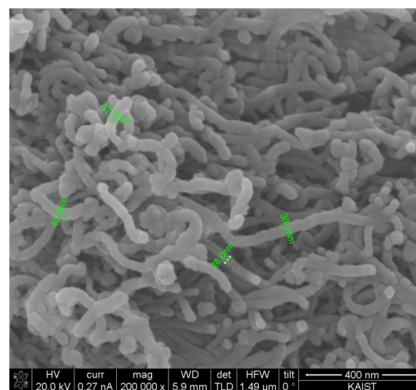


그림 6-1. CNTs의 SEM 이미지

실험에서 사용되는 물은 일반수의 불순물로 인한 화학적 반응을 막기 위해 증류수를 사용

[7] 본 내용은 Kim, H.K., Jeon, J.H., Nam, I.W. and Lee, H.K., On flow and mechanical characteristics of mortar with carbon nanotubes manufactured without a sonication process, Cement and Concrete Research, submitted,을 발췌한 것으로, 핵심연구사업 “탄소나노튜브를 활용한 기능성, 초고강도경량 콘크리트 개발 최종보고서”의 내용을 요약한 것임

하였다. 고강도 모르타르 배합의 경우, 폴리카르복실산계 초유동화제를 사용하여 굳지않은 모르타르의 워커빌리티를 향상시켰다. 초유동화제의 혼입량은 경화지연을 막기 위해 시멘트 중량의 약 2wt.%로 제한을 두었다. 아래 표는 실험에 사용되는 모르타르의 기본 배합비를 나타내고 있다.

<표 6-1> 모르타르 배합비율

Purpose	W/B ^a (wt.%)	Volume proportion (vol.%) ^b				
		C. paste ^c				A
		W	C	SF	SP	
Step I: Effect of sonication process	30	27	21	5	0.7	45
	24	24	26	8	1.0	41
Step II: Flow/Density/Compressivestrength	50	29	18	0	0.0	53
	30	27	21	5	0.7	45
	20	22	29	10	1.4	37

a Regardless of amount of water in superplasticizer

b Without considering air voids

c Cement paste: water + binder materials (cement + silica fume) + superplasticizer

이 연구에서 시행되는 실험은 2단계로 진행되었다. 1단계에서는 시멘트 모르타르 내 CNTs의 분산을 증진시키기 위한 소니케이션 과정의 효율성에 대해 연구가 진행되었다. 1단계에서는 30%와 24%의 서로 다른 W/B의 고강도 모르타르를 배합설계하여 사용하였다. 1단계의 결과를 바탕으로, 2단계는 일반강도와 고강도 모르타르의 플로우 특성, 밀도, 압축강도, 물흡수율에 대한 CNTs의 영향을 연구하였다. 2단계에서는 W/B 50%(일반강도 모르타르), 30%(고강도 모르타르), 20%(초고강도 모르타르)의 시멘트 모르타르를 기본 배합으로 실험을 진행하였다. 1, 2단계에서 CNTs는 시멘트 중량의 0.2wt.%, 0.4wt.%, 0.6wt.%의 양으로 사용되었다. 모르타르의 플로는 CNTs의 혼입에 관계없이 초유동화제로 일정하게 맞추었다.

실험 1단계에서는 소니케이션에 의한 CNTs 분산작업이 이루어진 배합과정과 그렇지 않은 배합과정으로 배합된 모르타르를 비교하였다. 소니케이션이 이루어진 경우, 그 방법은 CNTs를 초유동화제가 혼입된 물에 넣고 이를 bath-type (DAIHAN WUC-D10H, 40 kHz, 200 W)과 tip-type (SONICS VCX750, 20 kHz, 750 W, 30 % amplitude)의 ultrasonicator를 이용해서 소니케이션시켰다. 소니케이션 시간은 bath-type의 경우 30분, tip-type의 경우 한 시간이 소요되었다. 소니케이션 후, CNTs를 함유한 물은 바인더(시멘트, 실리카폼), 골재와 함께 4분간 혼합하였다. 소니케이션을 하지 않는 경우(2단계), CNTs를 제외한 모든 구성물을 4분간 비빔한 뒤, CNTs를 넣고 2분간 더 비빔한다. 이러한 배합과정은 ASTM C305 규준에 따라 호바트 믹서를 이용하여 수행하였다. 배합 후, 모르타르의 플로우 특성은 ASTM C 1437 규준에 따라 플로우 테이블을 이용하여 측정하였다.

실험에 사용되는 모든 시편은 타설로부터 24시간 후에 탈형하여 56일 동안 상온에서 수중 양생하였다. 경화된 시편의 일부는 파쇄하여 파단면의 미세구조를 FE type SEM (Nova230)으로 관찰하였다. 경화된 100 × 100±5 mm 실린더형 시편의 밀도와 공극률을 측정하였다.

● 실험결과

아래는 0.6 wt.%의 CNTs가 혼입된 서로 다른 굳지않은 모르타르를 나타내고 있다. 그림 21(a)와 (b)를 (c)와 비교함으로써, 배합전 소니케이션 과정을 수행했을 경우, 모르타르 내 작은 lump가 관찰되고 워커빌리티가 급속히 감소하는 것을 알 수 있었다. 반면에, 소니케이션을 수행하지 않은 모르타르의 워커빌리티는 향상됨을 확인할 수 있다. Ajayan (1999)에 따르면 CNTs는 single wall 또는 multi-wall nanotubes와 관계없이 탄소벽 내부 빈구조를 가지고 있기 때문에 물을 흡수할 수 있다고 보고하고 있다. 이 연구에서 모르타르의 단위 수량은 소니케이션 사용여부와 관계없이 일정하다. 소니케이션에 의해 CNTs가 물에 분산되는 경우, CNTs는 소니케이션 과정동안에 완전히 물을 흡수하여 결과적으로 바인더와 골재사이의 유효활역할을 하는 자유수를 감소시킨다. 반면에, 모르타르를 배합한 후에 CNTs가 혼입되는 경우, 모르타르 배합시 바인더와 골재사이의 유효활역할의 자유수가 많아지면서 바인더와 골재 표면에 표면장력에 의한 얇은막이 형성된다. 이러한 경우 CNTs 내부로 스며드는 물의 양이 줄어들게 된다.

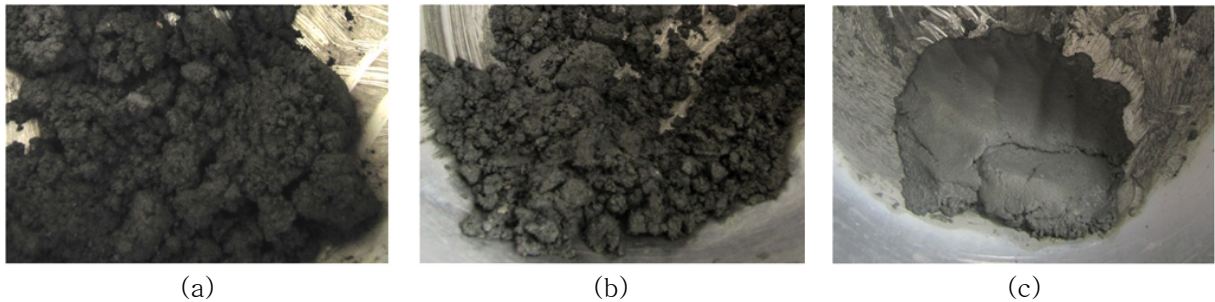


그림 6-2. 0.6 wt.% of CNTs 함유 굳지않은 모르타르: (a) W/B 30% 소니케이션, (b) W/B 24% 소니케이션, (c) W/B 24% 소니케이션 생략

아래는 CNTs 0.6 wt.%가 혼입된 모르타르의 파단면의 SEM 사진을 나타내고 있다. 그림 21의 SEM 사진을 통해서 소니케이션 과정이 CNTs의 분산에 미치는 향상을 발견할 수 없었다. 그림 21(a)와 (b)에서 보이는 것과 같이, 소니케이션 과정 후, 모르타르에 혼입된 CNTs의 경우에 수화물에서 CNTs clump가 발견되었다. 그에 반해, 소니케이션 과정을 생략한 경우(그림 21(c)와 (d)), CNTs의 많은 clumps가 관찰되었음에도 불구하고 CNTs 또한 시멘트와 실리카폼에 의한 수화물에 잘 분산되어있다. 이러한 분산경향은 소니케이션 사용여부에 따른 모르타르의 파단면을 통해서도 유사하게 나타났다. 이러한 이유로, 소니케이션 과정은 이 연구에서 수행되는 이후 실험에서 생략되었다.

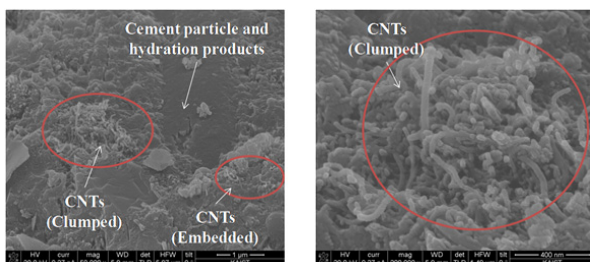


그림 6-3. 0.6 wt.% of CNTs 함유 모르타르 파단면의 SEM 이미지

아래 그림은 굳지않은 모르타르의 플로우 특성에 미치는 영향을 나타내고 있다. 이 실험수행을 위해 각 모르타르에 사용되는 총 물의 양은 CNTs 첨가여부에 관계없이 일정하게 설계하여 플로우 특성에 영향을 미치는 인자는 오직 CNTs의 혼입으로 제한하였다. CNTs 0.6 wt.%를 혼입한 경우, W/B 50%, 30%, 20% 모르타르의 플로우는 각각 28%, 15%, 27% 감소하였다. 이러한 경향은 섹션 3.1에서 언급했듯이 CNTs의 물 흡수에 의해 나타난 것이다. 시멘트, 실리카폼 입자와 골재사이의 윤활역할을 하는 자유수가 배합동안에 CNTs로 흡수되었기 때문이다. W/B 50%의 모르타르와 비교하였을 때, W/B 30%와 20%의 모르타르에서는 윤활역할을 하는 자유수가 매우 적은 것으로 나타났다. 하지만, 3kg/m³이상의 CNTs를 모르타르가 포함하였을 때, W/B 30%와 20% 시편의 모르타르 플로우가 W/B 50%시편의 플로우보다 높은 것으로 나타났다. 이는 초유동화제와 실리카폼의 혼입에 의한 것으로 볼 수 있다. W/B 50%시편의 경우, 모르타르의 플로우 특성은 오직 자유수의 양에 영향을 받는다. 반면에, 이보다 낮은 W/B의 모르타르의 플로우 특성은 초유동화제에 의한 바인더 분산과 실리카폼의 불 베어링 효과에 영향을 받는다. 따라서, 사용성이 있는 모르타르의 플로우 특성에 대한 CNT 혼입의 영향은 W/B의 변화에 따라서 크게 변화하지 않았다.

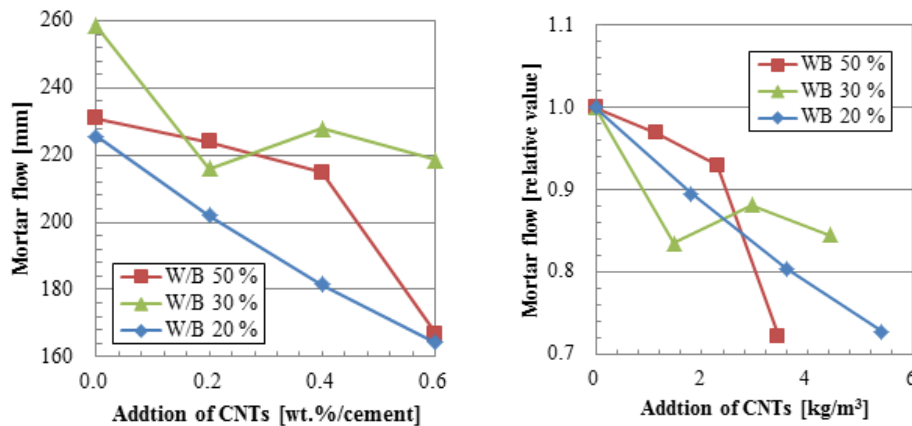


그림 6-4. 모르타르 플로우 성질에 대한 CNTs의 영향: (좌) 절대값, (우) 상대값

뿐만 아니라, 모르타르 플로우의 값이 동등하였을 때, CNTs를 함유한 모르타르의 농도는 다르게 나타나는 것을 알 수 있었다. 혼입되는 CNTs의 양이 0.4 wt.%에서 0.6 wt.%로 증가되었을 때, W/B 50% 모르타르는 시멘트 페이스트와 골재 사이의 분리를 보였다. 반면에, W/B 30%와 20%의 모르타르의 경우 이와 같은 분리가 관찰되지 않았다. 이는 CNTs의 물 흡수에 의한 자유수 감소로 인해 시멘트 페이스트와 골재입자 사이를 충분히 매끄럽게 할 수 없게 됨에 따라 그 결과로 시멘트가 낮은 점성을 지니게 되기 때문이다. W/B 30% 모르타르의 경우, 0.6 wt.% CNTs를 혼입시, CNTs가 모르타르 표면으로 부유하는 현상이 발생했다. 이러한 현상은 혼입된 CNTs의 양이 많아 완벽히 배합되지 못했기 때문이다. W/B 20% 모르타르의 경우, CNTs의 양이 0.4 wt.%에서 0.6 wt.%로 증가하였을 때, 굳지않은 모르타르가 건조되는 것으로 나타났다. 이는 모르타르 내 자유수의 부족에 의한 것이다.

아래 그림은 CNTs를 함유한 굳은 모르타르의 미세구조 SEM 사진을 나타내고 있다. W/B 50% 굳은 모르타르의 경우, 같은 중량 백분율임(표 1)에도 불구하고 CNTs 절대 혼입량이 다른 경우보다 적어 CNTs 분산을 관찰하기 어렵다. 그림 26(a)에 보이는 것처럼, 0.2 wt.% CNTs 모르타르에서는 CNTs clump는 관찰하기 어렵고 일부 CNTs strip이 바늘모양

의 ettringite와 함께 얽힌 형태로 관찰되었다. 그림 26(b)의 0.4 wt.% CNTs 모르타르의 경우, 일부 CNTs는 수화물에 쌓여있는 형태로 관찰되지만 clump는 보이지 않았다. 하지만 0.6 wt.% CNTs가 혼입된 모르타르의 파단면에서 0.2 wt.%와 0.4 wt.% CNTs 함유 모르타르에서 보기 어려운 CNT가 다분포 부분에서 clump가 관찰되었다.

W/B 30% 모르타르의 경우, 0.2 wt.% CNTs 혼입시, CNTs를 관찰하기 어렵다. 이는 W/B 50%의 경우도 마찬가지이다. 단지 그림 27(a)에서처럼 CNTs의 일부가 시멘트와 실리카폼의 수화물에 쌓여있는 것을 관찰할 수 있다. CNTs가 0.4 wt.% 혼입되었을 때, 많은 CNTs clump가 관찰되었다 (Figure 27(b)). CNTs가 0.6 wt.% 이상 혼입되었을 때, clump 뿐만 아니라, 그림 27(c)에 나타난 것과 같이 hair-like CNTs가 시멘트 입자와 수화물을 감싸는 것을 관찰할 수 있다. Hair-like CNTs로 감싸진 크랙의 너비가 다른 형태의 CNTs로 감싸진 부분보다 더 넓은 것으로 나타났다.

W/B 20% 모르타르의 경우, 수화물에 감싸진 CNT는 0.2 wt.% CNTs 혼입시 쉽게 관찰된다. 0.4 wt.% CNTs 혼입시, CNTs 분산은 아직 잘 이루어지지만 W/B 30% 모르타르와 다르게 약간의 CNT clump가 관찰되었다. 0.6 wt.% CNTs 혼합한 경우, clump의 수가 증가하였다. 이 연구에서 CNTs의 혼입량이 많아짐에도 불구하고 W/B 20%와 30%의 모르타르에서는 높은 CNTs 분산 균일성을 보였다. 이는 높은 실리카폼의 혼입량과 적은 자유수에 의한 것이다. 실리카폼 입자의 크기(10 nm ~ 500 nm)는 시멘트 입자의 크기(1 μ m ~ 100 μ m)보다 훨씬 작고 그 크기는 CNTs 크기와 거의 같다. 실리카폼 입자는 초유동화제 혼입을 통해 굳지않은 모르타르 배합에 잘 분산되어 자유수에 떠다니는 CNTs clump와 충돌하였다. 이 충돌로 인해 clumped CNTs의 강한 2차 결합이 소니케이션 없이 끊어지면서 CNTs가 시멘트 입자사이로 분산되었다. Sanchez and Ince (2009)는 실리카폼 입자가 건비빔시 CNTs와 균일하게 비벼지는 유사한 현상을 발표하였다 [64]. 실리카폼의 양이 증가하고 자유수가 감소할 때, 실리카폼 입자와 clumped CNTs 사이의 충돌가능성이 증가하였다.

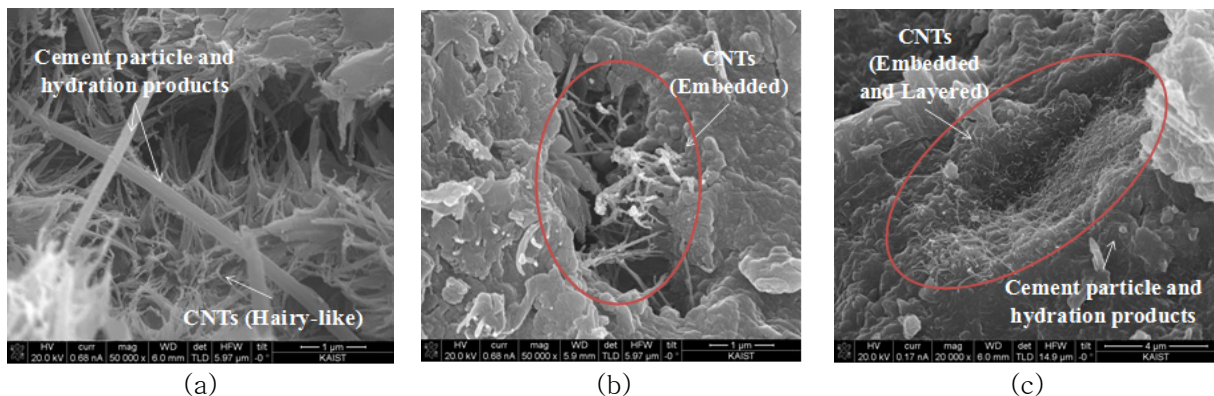


그림 6-5. W/B 50% 모르타르 파단면의 SEM 이미지: 0.6 wt.% CNTs 함유(a), 0.4 wt.% CNTs 함유(b), 0.6 wt.% of CNTs 함유(c)

이러한 이유로, CNTs의 분산은 W/B 20%의 모르타르에서 강화되었다. 뿐만 아니라, 이 연구에 모르타르의 W/B와 관계없이, CNTs 혼입량이 0.4 wt.% 이상으로 증가하면 CNTs 분산은 강화되지 않았다.

다음 그림은 굳은 모르타르의 밀도와 공극률에 대한 CNTs의 영향을 나타낸 그래프이다. 오븐건조(O.D.) 상태의 시편의 밀도는 2000 kg/m³-2100kg/m³이며 밀도의 변화는 3% 미만인

다. 공극률의 경우, W/B 20% 모르타르는 0.4 wt.% CNTs 혼합의 경우 공극률의 상대값이 30% 감소한 것으로 나타났으며 이로써 W/B 20% 모르타르는 CNTs혼입에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 하지만, 0.6 wt.% CNT의 혼합시, 공극률의 증가로 공극률이 CNTs가 혼입되지 않은 모르타르의 공극률과 같아졌다. W/B 20% 모르타르에 비해, W/B 30%과 W/B 50% 모르타르의 공극률 상대값의 변화는 10%이내로, 공극률에 대한 CNTs의 영향은 무시할 수 있다.

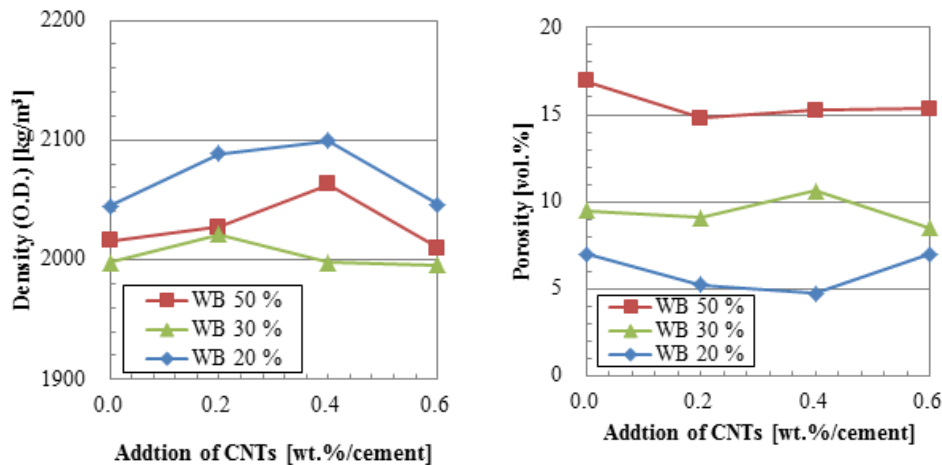


그림 6-6. 모르타르 밀도(좌) 및 공극률(우)에 대한 CNTs의 영향

모르타르의 공극률에 대한 CNTs의 영향은 두 상반되는 요인으로 정리할 수 있다: 먼저, mesopore (공극의 직경 2-50nm)의 부피가 CNTs 혼입에 의해 증가될 수 있다. 실험결과를 바탕으로 Sanchez and Ince (2009)는 BJH 방법 (Barret, Joyner, and Halenda)에 의해 측정된 mesopore의 부피는 CNTs 혼입량 증가에 따라 증가한다고 발표하였다. Mesopore 부피 증가는 수화물과 CNTs의 인터페이스 증가, clumped CNTs내 공간의 증가, CNTs내부 공극 사이 구조의 증가 때문으로 볼 수 있다. 또한, CNTs 혼입에 의한 자기수축감소는 mesopore 부피 증가를 설명할 수 있다. Konsta-Gdoutos et al. (2010)는 0.048 wt.% multi-wall CNTs 혼입시, 시멘트 페이스트(W/C 30%)의 자기수축이 약 40% 감소한다고 발표하였다. CNTs내 흡수된 물은 양생단계에서 시멘트 페이스트의 상대습도가 감소하면서 밖으로 흘러나와 자기수축을 감소시킬 수 있다(internal curing) (van Breugel, 1991; Bentz, 2007). 시멘트 페이스트의 수축향상은 20nm 이하 직경 공극의 부피에 비례하는 것으로 알려져있다 (Tazawa, 1999). CNTs 혼입량의 증가와 함께 시멘트 페이스트의 수축은 감소하고 그 결과 양생기간 동안 mesopore의 부피 감소가 줄어든다. 따라서, 굳은 모르타르에서 mesopore의 부피는 혼입되는 CNTs 양의 증가에 따라 커진다.

반면에, 모르타르 내 entrained air와 entrapped air (10 μm 이상)의 부피는 CNTs 혼입량 증가에 따라 감소한다. 굳지않은 모르타르의 점성은 모르타르 플로우에 반비례하는 것으로 알려져 있다 (Khayat, 1998). 굳지않은 모르타르 또는 콘크리트의 점성이 클 때, entrained air와 entrapped air의 부피는 감소한다 (Khayat, 1998). 그러므로, 혼입된 CNTs의 양이 증가함에 따라, entrained air와 entrapped air의 부피가 감소하였다. 모르타르의 전체 공극률에 대한 CNTs의 영향은 위의 두 요인의 결합이었다. 하지만 두 요인의 영향은 CNTs의 배합비율과 분산에 따라 다양하다. W/B 50%와 30%의 모르타르의 경우, CNTs 혼입에 의한 공극률

의 상대값의 변화가 작기 때문에, 두 요인에 대한 영향은 거의 같다. 매우 낮은 W/B 20% 모르타르의 경우, 0-0.4 wt.% CNTs 혼입시 entrained air와 entrapped air의 부피감소가 더 지배적이었다. 이는 clump없이 CNTs가 잘 분산되어 mesopore의 부피가 작아질 것으로 예상되기 때문이다. 하지만, 0.6 wt.% CNTs 혼입 모르타르에서 CNTs의 집합은 크게 증가하였고 결과적으로 모르타르의 공극률은 mesopore의 부피증가로 인해 커질 것이다.

아래 그림은 모르타르의 압축강도에 대한 CNTs의 영향을 나타내었다. W/B 50% 모르타르의 압축강도는 0.2 wt.% CNTs 혼입시 8% 증가하였지만 0.6 wt.%까지 혼입시, 10% 감소하였다. 이와 유사하게, W/B 20% 모르타르의 압축강도는 0.2 wt.% CNTs 혼입시 10% 증가하였지만, 0.4-0.6 wt.% 혼입시, 15-20% 감소하였다. 반대로, W/B 30% 모르타르의 압축강도는 CNTs 혼입량이 0.6 wt.%까지, 증가없이 30%까지 감소하였다. 앞서 말했듯이, CNTs에 의한 entrained air와 entrapped air의 부피 감소는 더 조밀한 미세구조와 압축강도의 향상을 가져온다. 이 효과는 CNTs 혼입량이 적을 때 (0.2 wt.% 이하)와 분산이 잘 이루어졌을 때 보여진다. 이러한 경우, CNTs와 수화물을 수반한 가교효과가 발생한다 (Sanchez and Ince, 2009). 하지만, CNTs와 수화물 사이의 인터페이스와 CNTs의 pull-out 특성이 완전히 설명되지 않았고, 따라서, 시멘트 composite의 파괴 메커니즘에서의 CNTs의 가교효과는 더 연구되어질 수 있다.

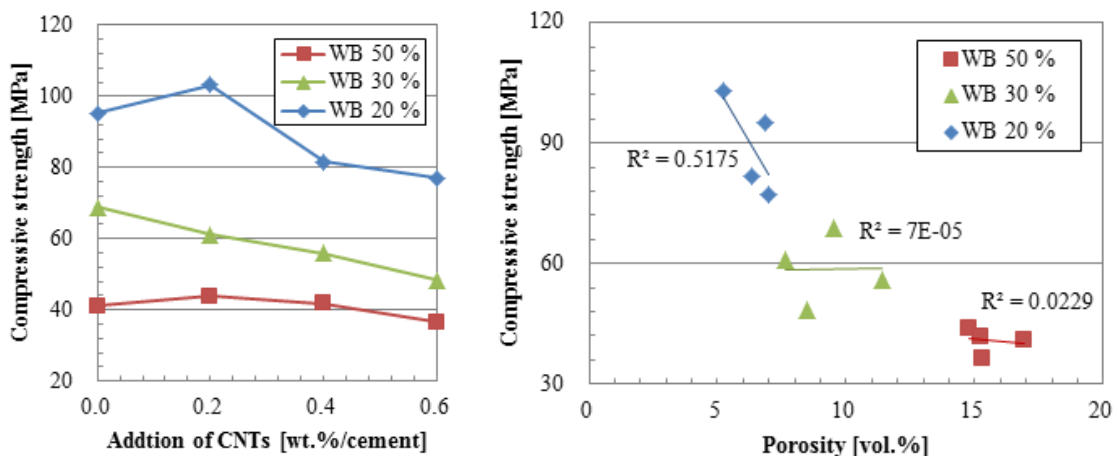


그림 6-7. 모르타르 압축강도에 대한 CNTs의 영향 및 압축강도와 공극률의 관계

이와 반대로, 공극률과 압축강도의 관계는 W/B에 관계없이 낮은 것으로 나타났다. 그래프를 통해 알 수 있듯이, CNTs 혼입에 의한 공극률의 변화는 모르타르의 압축강도에 주요한 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다. CNTs의 과도한 혼입 또는 불량한 분산은 모르타르 내부의 크랙과 결함으로 작용하는 CNTs의 clump와 layer를 발생시키고 압축강도를 감소시켰다.

● 결론

본 자료는 소니케이션을 적용한 CNTs 모르타르와 적용하지 않은 CNTs 모르타르를 함유한 일반강도, 고강도, 초고강도 모르타르의 플로우와 기계적 성질에 대한 연구를 다루었다. 먼저, 추가적인 시간과 에너지를 소모하는 소니케이션 과정의 생략가능성을 SEM을 이용하

여 시멘트 매트릭스의 CNTs의 분산성을 관찰하여 조사하였다. 다음으로, CNTs를 혼입하기 위한 모르타르와 CNTs의 적절한 혼입량을 설계하기 위해 실험이 진행되었다. 소니케이션이 생략된 일반강도 (W/B 50%), 고강도 (W/B 30%), 초고강도 (W/B 20%) CNTs 시멘트 모르타르의 플로우 특성, 밀도, 공극률, 압축강도에 대한 CNTs의 영향에 대해 연구하였다. 뿐만 아니라, 모르타르 내 CNTs의 분산을 관찰하기 위해 SEM 분석이 이루어졌다. 다음 실험을 통해 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(i) 배합 전 CNTs가 소니케이션 과정을 거쳤을 때, 모르타르의 워커빌리티는 크게 감소하고 굳지않은 모르타르 내 많고 작은 lump들이 관찰되었다. 그에 반해, 소니케이션 과정을 생략하였을 때, 더 높은 워커빌리티를 얻을 수 있었다. 또한, SEM 분석을 통해 소니케이션을 통한 CNTs의 분산이 크게 개선되었다는 것을 밝힐 수 없었다. 소니케이션 과정을 생략하였을 때, CNTs의 많은 clump가 관찰되었음에도 불구하고, 시멘트와 실리카폼의 수화물에 CNTs가 잘 분산되었다.

(ii) CNTs를 0.6 wt.%까지 혼입하였을 때, W/B 50%, 30%, 20%의 모르타르 플로우가 각각 28%, 15%, 27% 감소하였다. 시멘트 입자, 실리카폼 입자, 골재사이의 윤활역할을 하는 자유수가 배합과정에서 CNTs에 흡수되었기 때문이다. 또한, 사용성을 지닌 모르타르의 플로우 특성에 있어서 CNT혼입의 영향은 W/B 변화에 대해 크게 변화하지 않았다.

(iii) W/B 20%에서 CNTs의 분산이 잘 이루어졌다. 이는 더 많은 실리카폼과 자유수의 감소 때문이다. 굳지않은 모르타르에 초유동화제를 혼입하였기 때문에 실리카폼 입자들이 잘 분산되었고 자유수 위에 부유한 clumped CNTs와의 충돌로 인해 clumped CNTs의 강한 2차 결합이 소니케이션 없이 끊어지면서 CNTs가 시멘트 입자 사이로 분산되었다. 하지만, 모르타르의 W/B와 관계없이, CNTs가 0.4 wt.% 이상 혼입되었을 때, CNTs의 분산이 좋지 않았다.

(iv) CNTs가 혼입되었을 때, mesopore의 부피가 증가하지만 모르타르 내 entrained air와 entrapped air의 부피는 감소하였다. W/B 50%와 30% 모르타르의 경우, CNTs 혼입에 따른 공극률의 상대값의 변화가 작았기 때문에 두 요인의 영향이 거의 동등했다. W/B 20%와 같이 매우 작은 W/B 모르타르의 경우, 0-0.4 wt.% CNTs를 혼입하면 entrained air와 entrapped air의 부피감소가 더 지배적으로 나타났다.

(v) 소니케이션 과정이 생략된 CNTs 모르타르의 압축강도는 CNTs의 어느 정도 혼입시 (some threshold) 약간 증가하였지만 과도한 혼입은 오히려 압축강도의 감소를 가져왔다. CNTs의 과도한 혼입과 불량한 분산은 모르타르 내 결함 또는 크랙으로 작용하는 CNTs의 clump와 layer를 발생시키고 모르타르의 압축강도를 저하시켰다. 또한, 공극률과 압축강도의 관계는 W/B에 관계없이 낮은 것으로 나타났다. 이는 CNTs 혼입에 의한 공극률의 변화는 모르타르의 압축강도에 주요한 영향을 주지 않기 때문이다.

나. 소니케이션을 생략한 탄소나노튜브 혼입 모르타르의 전기적 특성 검증^[8]

탄소 나노 튜브 (CNT)는 시멘트 계 복합체에 여러 방향으로 응용 될 수 있어 많은 주목을 받고 있다 (Nam et al., 2012; Saez de Ibarra et al., 2006; Musso et al., 2009; Sanchez and Ince, 2009; Konsta-Gdoutos et al., 2010). CNT를 섞는 주요 목적 중 하나는 시멘트 계 복합 재료에 전기적 성질을 제공하는 데 있다. 종래에는 이를 위해 낮은 가격의 탄소 재료 (코크스 분말, 흑연, 카본 블랙 등) 및 금속 개재물 (철강 섬유 등)을 사용하였다 (Chen et al., 2004; Tuan, 2004; Tuan and Yehia, 2004; Li et al., 2006; Wen and Chung, 2007; Wansom et al., 2006). 전도성 시멘트 복합체는 전기 충격 보호를 위한 부식방지 접지제와 제빙 도로를 위한 포장재로 사용되었다 (Tuan 2004; Tuan and Yehia, 2004). 기존의 전도성 재료에는 몇 가지 단점이 있다. 철강 섬유 등 금속 개재물을 포함한 경우 그 부식이 시멘트 복합체의 내구성을 저하시킨다. 저렴한 탄소재료의 경우 필요한 함량이 너무 높아 충분한 전도성을 제공하기가 힘들다. 예를 들어, 시멘트 복합체가 $100\Omega\text{cm}$ 보다 낮은 전기 저항성을 가지려면 시멘트의 20% 중량비에 해당하는 카본 블랙을 포함해야 한다 (Li et al., 2006). 마찬가지로 시멘트 복합체가 $100\Omega\text{cm}$ 보다 낮은 전기 저항성을 가지려면 시멘트의 60~80% 중량비에 해당하는 흑연 분말을 포함해야 한다 (Chung, 2004). 종래 탄소 재료의 높은 함량은 시멘트 복합체의 기계적 특성 및 내구성을 저하 시킨다 (Li et al., 2006; Kim et al., 2014).

그에 반해, CNT는 아주 적은 양인 시멘트의 1% 중량비에 해당하는 양으로도 카본 블랙 또한 흑연을 많이 포함했을 때와 비슷한 수준의 전도성을 가진 시멘트 복합체를 형성 할 수 있는 것으로 나타났다 (Li et al., 2006; Kim et al., 2014). 또한 CNT를 소량 혼입하였을 때 시멘트 복합 재료의 기계적 특성은 저하되지 않았거나 오히려 개선되었다 (Kim et al., 2014). CNT를 포함시키면서 시멘트 복합체에는 전기적 전도성뿐만 아니라 압저항성도 동시에 도입되었다 (Jeon and Lee, 2011; Le et al., 2011). 압저항이란 재료의 변형에 의해 전기 저항성이 변화하는 현상이다 (Han and Ou, 2007). 기존의 탄소 재료를 포함한 시멘트 복합체에서도 압저항에 관한 많은 연구가 보고되고 있다 (Wen and Chung, 1999; Li et al., 2006; Han and Ou, 2007; Han et al., 2007; Wen and Chung, 2009). 그러나 CNT/시멘트 복합체의 압저항에 관한 연구는 아직 예비 수준에 머물고 있으며, 복합체의 실현 가능성을 주로 다루고 있다 (Han et al., 2009; Yu and Kwon, 2009; Saafi, 2009; Azhari and Banthia, 2012). 수분 함량비, 배합비 등 여러 압저항에 영향을 미치는 요인에 관한 세부적인 연구는 많지 않다.

저자의 이전 연구에서, CNT/시멘트 복합체의 기계적 및 전기적 특성에 배합비가 미치는 영향을 조사하였다 (Nam et al., 2012a; Nam et al., 2012b; Kim et al., 2014). 초음파를 사용하지 않았을 때 낮은 물-바인더 비(W/B)를 적용하고 실리카 폼을 포함시키면 시멘트 매트리스 속 CNT의 분산을 개선 할 수 있는 것으로 나타났다 (Kim et al., 2014). 이는 시멘트 복합체의 기계적 및 전기적 성질을 개선하는데 도움이 되었다 (Nam et al., 2012b; Kim et al., 2014). 특히 탄소 나노 튜브 0.3%를 함유하는 시멘트 페이스트 복합체는 W/B를 0.25에서 0.20으로 줄였을 때 전기 저항이 108에서 104Ω 로 1/10,000 수준으로 크게 감소하였다 (Kim et al., 2014).

이번 연구에서는 낮은 물-바인더 비를 가진 CNT/시멘트 모르타르 복합체의 압저항 민감

[8] 본 내용은 Kim, H. K., Park, I. S., & Lee, H. K. (2014). Improved piezoresistive sensitivity and stability of CNT/cement mortar composites with low water - binder ratio. *Composite Structures*, 116, 713-719.을 발췌한 것으로, 핵심연구사업 “탄소나노튜브를 활용한 기능성, 초고강도경량 콘크리트 개발 최종보고서 (2015)”의 내용을 요약한 것임

도와 안정성을 보기위하여 수행하였다. 흡수된 물이 복합재료의 전기적 특성에 큰 영향을 주는 것에서 착안하여 흡수된 물이 복합재료의 압저항성에 미치는 영향에 대해서도 조사하였다 (Wen and Chung, 2008). W/B가 0.4, 0.5, 0.6인 시멘트 모르타르 복합체를 설계하고 0.1%, 0.3%, 0.5% 시멘트 중량비에 해당하는 CNT를 포함시켰다. 표면포화상태 (S.S.D)와 절대건조상태(O.D)의 시험체를 준비하여 시험을 수행하였다. 하중을 재하하기 전에 CNT/모르타르 복합체의 초기 전기 저항을 측정하였다. 또한, 압저항 민감도와 안정성을 조사하기 위하여 외부의 반복 하중에 의한 전기 저항성의 변화를 측정하였다.

● 실험설계

1종 포틀란트 시멘트(C)와 Elkem Inc.사의 독점제품 (EMS-970 D) 실리카폼(SF) 을 바인더의 재료로 사용하였다. 잔골재로는 S.S.D. 상태이며 비중이 2.6인 부순 모래 (A)를 사용하였다. Pozzolith Ltd.사의 독점제품 (GLENIUM 8008) poly-carboxylic acid-based super-plasticizer (SP)를 굳지 않은 모르타르에 섞어 워커빌리티를 증가시켰다. Carbon Nano-material Technology Co. Ltd.사의 다중벽 탄소나노튜브를 전기 전도성 재료로 사용하였다. CNT의 자세한 사양은 표6-2에 정리하였다.3가지 다른 W/B (0.4, 0.5, 0.6)와 CNT 함량 (0.1%, 0.3%, 0.5% 시멘트 중량비)를 가진 CNT/시멘트 모르타르 복합체를 고안하였다. 배합비는 표 2에 정리하였다. 이전 연구를 참고하면 CNT를 함유하지 않은 시멘트 페이스트와 모르타르의 압저항성은 무시할 수 있는 수준이기 때문에 이번 연구에서는 실험에 포함하지 않았다 (Jeon, 2012; Jeong and Lee, 2012).

<표 6-2> Properties of carbon nanotubes (CNTs)

Diameter	Length	Purity	Bulk density	Electrical conductivity
5~15 nm	≤10 μm	≥ 95wt%	0.02~0.04 g/cm ³	>10 ² S/cm

<표 6-3> CNT/시멘트 모르타르 복합체의 배합비와 모르타르 flow

W/B	Weight composition (시멘트 대비 중량비)						Mortar flow (mm)
	W	C	SF	A	SP (X1000)	CNT (%)	
0.4	0.44	1	0.1	1.63	8.00	0.1	240
						0.3	165
						0.5	104
0.5	0.55					0.1	260
						0.3	206
						0.5	151
0.6	0.66					0.1	258
						0.3	250
						0.5	191

시멘트, 실리카폼, 부순 모래, CNT는 전기 믹서로 6분간 혼합하였으며, 건비빔된 재료들은 물과 고성능 감수제를 더하여 표준 Hobart 믹서로 3분간 혼합하였다. 압축 강도 및 전기 저항을 측정하기 위하여 $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ 정육면체 시험체를 제작하였다. 전기 저항성을 측정하기 위하여 두 개의 구리 전극을 2cm 간격으로 실험체에 심었다 (그림 1). 구리 전극은 양생 기간 동안 부식을 방지하기 위하여 은 페이스트로 코팅한 후 굳지 않은 페이스트에 심었다. 모든 시험체는 타설 후 24시간이 지나고 탈형하였으며 $18 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 28일간 양생하였다.

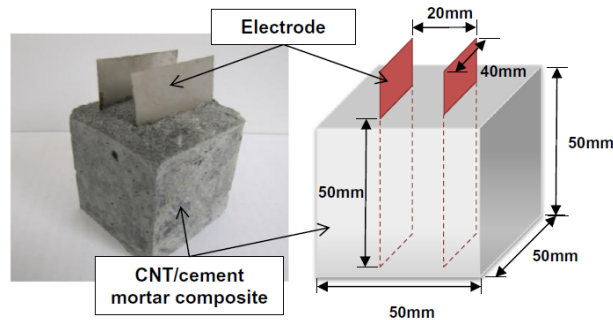


그림 6-8. 전기 저항성 측정을 위한 실험 개요도와 실제 사진

굳지 않은 혼합물의 flow는 ASTM C1437에 준거하여 측정하였다 (Kim et al., 2012; Kim and Lee, 2013). 모르타르 flow는 표 2에 정리하였다. FEI Co. 사의 field emission type SEM (Nova 230)을 사용하여 시멘트 매트릭스 속 CNT의 분산을 보았다. SEM 분석에서는 낮은 진공 모드와 낮은 질소 압력에서 $10 \sim 20 \text{ kV}$ 가속 전압을 사용하여 금 코팅한 샘플을 분석하였다. SEM 분석을 위한 세부 절차는 Kim et al. (2014)에서 찾아 볼 수 있다. 각 CNT/시멘트 모르타르 조성물의 직류(DC) 저항은 two-probe 방법을 사용하여 각 전극에 연결된 전선 두 개를 디지털 멀티 미터 (Agilent Technologies 34410A)에 달아 측정하였다. 여기서 사용된 측정 방법과 two-probe 방법을 사용하기 위한 이론적 근거의 자세한 내용은 Kim et al. (2014)에서 찾아볼 수 있다. 이번 연구에서는 포화 된 시료의 전기 저항 값을 정해진 시간 대역동안 측정하여 편광에 의해 유발되는 전기 저항의 변화를 방지하였다 (Wen and Chung, 2001). 여기서 모든 시험편의 전기 저항값은 측정 시작 1시간 후 안정되는 것을 보였다.

28일 양생 후 굳은 복합체의 압축 강도를 측정하기 위하여 300톤 Universal Testing Machine (UTM)을 사용하였으며, ASTM C109 시험법에 준거하였다. 시험체의 압저항성은 그림 2와 같이 측정되었다. 압축 하중은 10톤 UTM을 사용하여 가하였다. 하중은 전극이 심어진 방향과 수직인 방향으로 가하였고, 시험편에는 시험체 강도의 30%에 달하는 응력을 가하였다. 각 시편의 압축 강도와 압저항성을 측정하기 위하여 가해진 최대 응력은 표6-4에 정리하였다. 모든 시편에서 하중의 재하 속도는 0.2 MPa/s 정도였다. 반복 하중을 주는 동안 시험체의 전기 저항성의 변화는 디지털 멀티미터로 바로 측정되어 컴퓨터에 저장되었다 (그림 6-9). 하중에 의한 전기 저항성의 변화는 다음과 같은 식으로 계산할 수 있다 (Han et al., 2009; Le et al., 2011과 비교).

$$\text{Electrical resistance change} = \Delta R / R_0 \times 100 (\%), \Delta R = R - R_0 \quad (1)$$

여기서 R은 하중이 가해진 시험체의 전기 저항성이며 R0는 하중이 가해지지 않았을 때 초기 전기 저항성이다 (Han et al., 2009, Le et al., 2011).

<표 6-4> CNT/시멘트 모르타르의 압축 강도와 압저항성 측정을 위해 가해진 최대 하중

W/B	CNT (%)	Compressive strength (MPa)	Maximum stress (MPa)
0.4	0.1	40.4	12.12
	0.3	39.3	11.79
	0.5	38.3	11.49
0.5	0.1	31.4	9.42
	0.3	31.9	9.57
	0.5	31.3	9.39
0.6	0.1	27.1	8.13
	0.3	29.5	8.85
	0.5	26.6	7.98

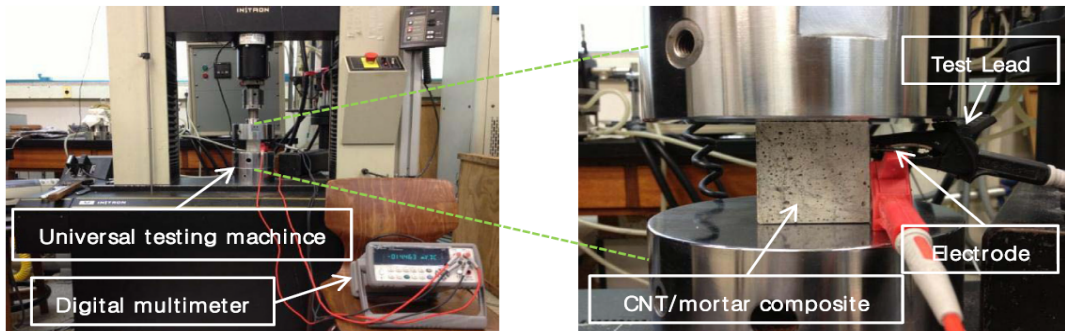


그림 6-9. 압저항성 측정을 위한 실험 설정

S.S.D. 상태의 시험체의 전기 저항성을 측정하기 위하여 시험체를 물에서 꺼낸 직후 실험하였다. O.D. 상태 시험체의 경우 실험실 오븐 속에서 105℃의 온도로 이틀간 건조시킨 후 저항성을 측정하였다. 굳은 시멘트의 자세한 건조 방법은 ASTM C642를 참고하였다. 이번 연구에서는 각 측정을 위하여 3개 또는 4개의 시험체를 준비하였다.

● 실험결과

그림 6-10은 하중을 가하기 전 복합체의 초기 전기 저항을 나타낸다. 실험 결과는 수분 함량이 복합체의 저항에 미치는 영향이 W/B가 감소함에 따라 같이 감소하는 것을 나타내었다. 그림에 표기된 오차막대는 실험 결과의 상부 및 하부 값을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 W/B가 0.6으로 높을 때에는 CNT 함량이 저항에 큰 영향을 미치지 않는 반면 함수량은 저항에 큰 영향을 미친다. W/B가 0.6이고 S.S.D. 상태인 복합체는 완전히 마르자 그 저항이 1/1,000,000 수준으로 현저히 떨어졌다. 한편으로 W/B가 0.4 수준으로 낮은 복합체에서는 CNT 함량이 높을수록 저항이 크게 떨어졌으나 함수량은 큰 영향을 주지 못하는 것으로 나타났다. CNT 함량이 0.3~0.5wt.%일 때 W/B가 0.4이고 S.S.D. 상태인 복합체의 저항은

O.D. 상태인 복합체의 저항과 같았다. 이것은 시멘트 매트릭스 속 CNT의 분산과 관련 있을 수 있다.

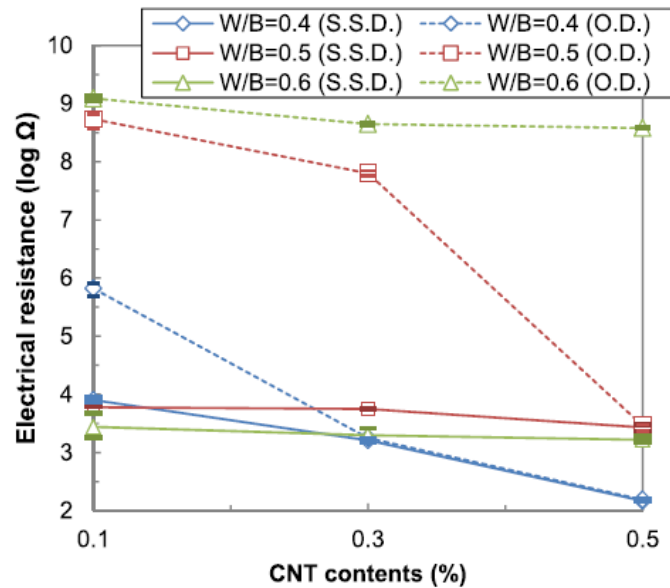


그림 6-10. CNT/시멘트 모르타르 복합체의 하중 재하 전 초기 전기 저항

Nam et al. (2012b)과 Kim et al. (2014)에서 언급한 것 처럼 시멘트 매트릭스 속 CNT의 분산은 W/B를 줄여 개선할 수 있으며, 이는 높은 전기 전도도로 나타난다. 그러므로, 낮은 W/B를 가진 CNT/시멘트 복합체는 그 전기 전도도가 CNT 네트워크에 주로 영향을 받으며, 시험체에 흡수된 물에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. CNT의 전기 전도도 (10^2 S/m 이상)는 물의 전기 전도도 (10^{-3} S/cm, (Fofonoff, 1985) 참조)보다 훨씬 높다. 이번 연구에서는 다음과 같은 세 가지 요소를 평가하였다. 첫째, 반복 하중을 받았을 때 압저항의 안정성, 둘째, 하중에 대한 전기 전도도 변화의 범위, 셋째, 시간에 따른 압저항의 안정성을 보았다.

그림 6-11은 반복 하중을 가하였을 때 CNT/모르타르 복합체에 가해진 하중과 전기 저항 변화 사이의 상관성을 나타낸다. 그림 4에서 반복 주기는 8개다. 전기 저항 변화는 모든 시험체에 대하여 음성이었으며, 이는 하중에 의하여 전기 저항이 낮아졌음을 의미한다 (Kim et al., 2014). 이번 연구에서는 “반복 하중 하에서의 압저항의 안정성”은 정해진 하중 응력 주기에 따른 저항값의 변화를 의미한다. 그러므로 반복 하중 하에서 복합체 압저항성의 안정성이 높을수록 이력곡선의 폭은 좁아졌다. 실험 결과에서 반복 하중 하에서 전기 저항 변화의 안정성은 복합체의 함수율과는 관계없이 W/B가 감소할수록 더욱 증가하였다. W/B가 0.6 수준으로 높은 복합체의 경우 hysteresis loop이 CNT 함량이 높았음에도 불구하고 약간 넓었다. 이것은 전기 저항 변화는 재하 주기에 따라 변화한다는 것을 의미한다. 반대로 W/B가 0.4 수준으로 낮은 복합체의 hysteresis loop는 CNT의 함량이 시멘트 중량비 0.3%일 때 그 폭이 훨씬 좁았다. 이것은 특정 수준의 하중이 반복적으로 가해지는 동안 전기 저항성 변화가 어느 정도 일정하였다는 것을 의미한다.

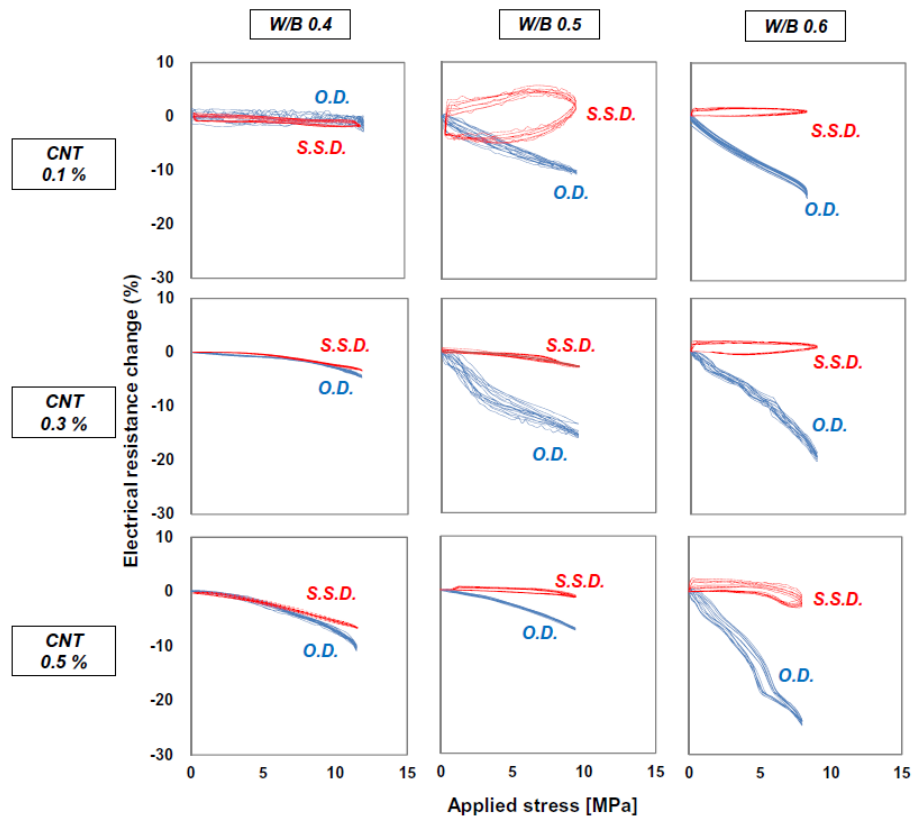


그림 6-11. 전기저항변화 vs. CNT/시멘트 모르타르 복합체 반복하중 재하응력

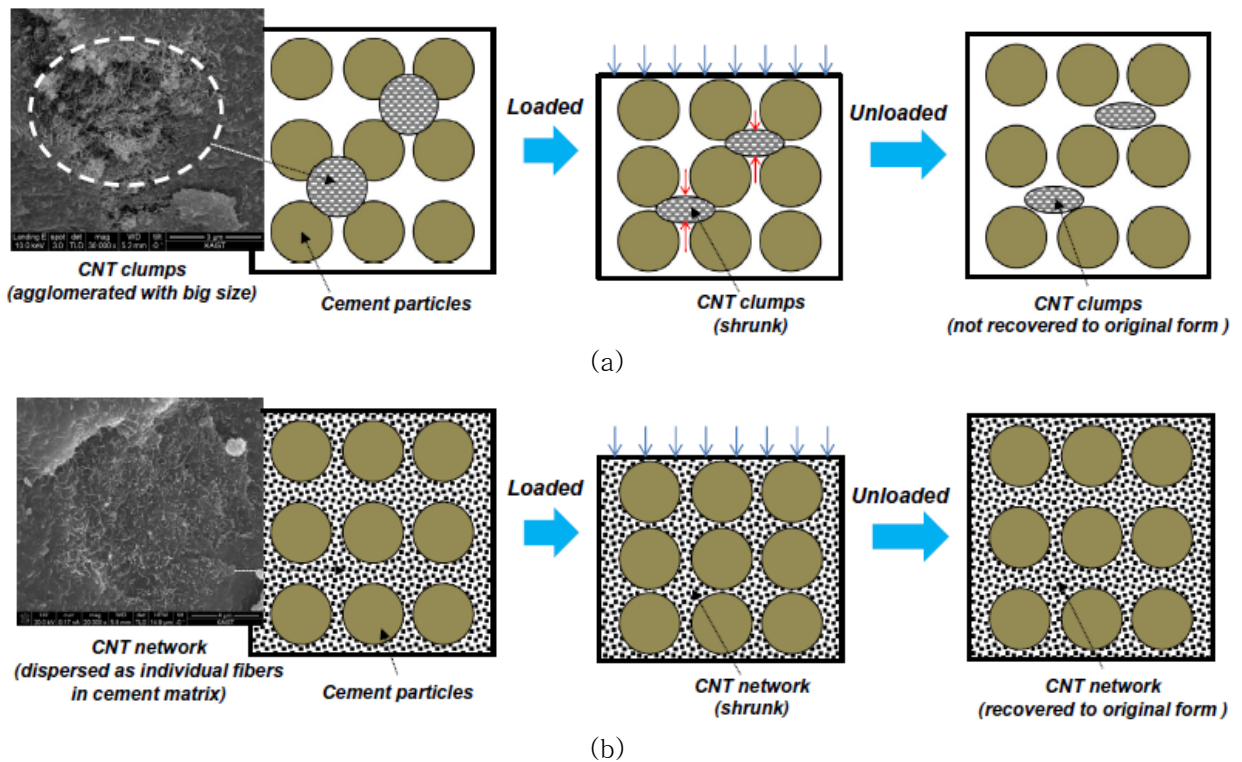


그림 6-12. 하중 재하와 제거 후 CNT/시멘트 복합체 매트릭스 속 형태 변화; a) CNT 분산이 좋지 못한 경우, b) CNT 분산이 좋은 경우

이런 현상은 완전히 이해할 수 없으나 다음과 같은 가정이 고려되었다. CNT/시멘트 복합체의 W/B가 높을 때는 CNT 덩어리가 충분히 흩어질 수 없었다 (Kim et al., 2014에 그림 2 참조). CNT 덩어리는 스펀지와 비슷하여 반복 하중에 있어서 그 수축-회복 거동은 CNT 매트릭스의 수축-회복 거동과 다를 수 있다. 그러므로 복합체의 전기 저항에 큰 영향을 미치는 CNT 덩어리 속 연결성의 변화는 반복 하중에 연속적으로 대응하지 않았다. 반면에 CNT/시멘트 복합체의 W/B가 낮을 때는 시멘트 매트릭스 속에 CNT가 각각의 개별 섬유로 분산되었다 (Kim et al., 2014에 그림 7 참조). 그러므로 CNT 네트워크의 수축-회복 거동이 CNT 매트릭스의 그것과 함께 일어날 수 있다. 이것은 복합체의 저항성 변화에 큰 영향을 미치는 CNT 네트워크 연결성의 변화가 반복 하중과 연속적으로 대응함을 의미한다. 본 가정은 SEM 이미지 분석에 바탕 하였으며, 고로 추가 조사를 실시 할 필요가 있다 (Kim et al., 2014).

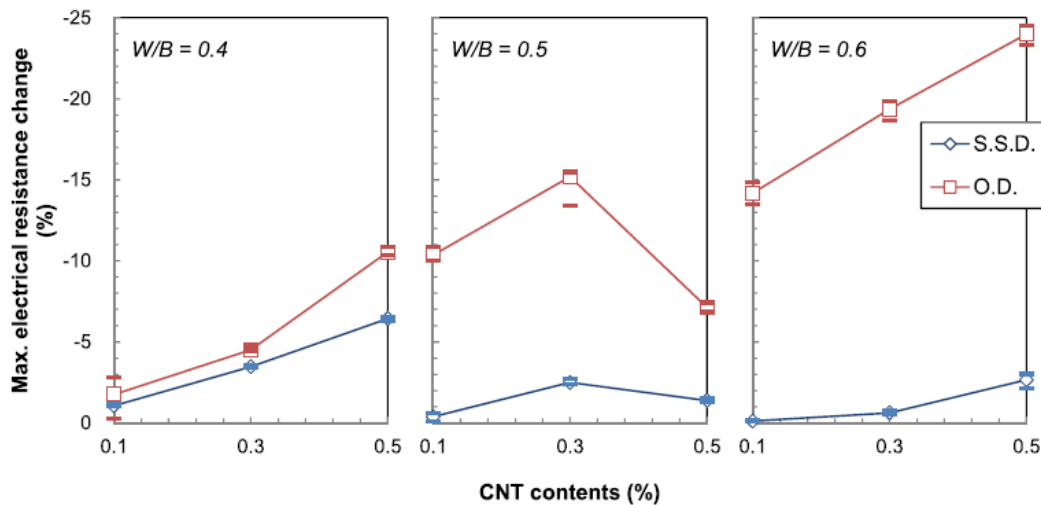


그림 6-13. CNT/시멘트 모르타르 복합체의 전기 저항 변화의 최대값

그림 6-13은 반복 하중 중에 CNT/시멘트 복합체에서 나타나는 전기 저항성 변화의 최대값들을 보여준다. 대개 S.S.D. 상태 때 값이 O.D. 상태 때 값에 비하여 낮았으며 W/B나 CNT 함량과 무관하였다. 건조한 복합체 저항의 변화는 주로 CNT 네트워크 연결성의 변화에 의해 유발되었다. 그러나 복합체가 완전히 물에 포화되었을 때는 CNT 뿐만 아니라 물에 의해서도 그 전기 저항성이 결정되었다. 따라서 포화된 복합체의 전기 저항 값은 건조된 복합체보다 적은 변화를 보였다.

또한 OD 상태의 복합체에서는 저항 변화의 최대값이 W/B가 감소함에 따라 감소하는 경향을 보였다. Kim et al. (2014)에서 볼 수 있듯이 CNT가 불충분하게 분산 되면 시멘트 매트릭스 중에 큰 덩어리를 형성하게 된다. 덩어리가 축소하는 경우 응집 덩어리의 개별 CNT는 서로 쉽게 직접 접촉이 가능하다. 따라서 이 경우에는 시멘트 매트릭스의 변형에 의한 CNT의 연결성의 변화가 중요하다고 할 수 있으며, 이것은 복합체의 전기 저항의 큰 변화로 이어질 수 있다. 그러나 CNT가 충분히 분산되어 있는 경우 개별 섬유와 같이 시멘트 매트릭스에 포함되어 있다 (Kim et al., 2014). 이런 경우에 시멘트 매트릭스가 변형 되면 CNT는 서로 직접 접촉하지 않았다. 복합체의 전기 저항은 하중에 의하여 쉽게 변화되기 힘들다. 따라서 0.4 수준의 낮은 W/B를 포함한 복합체는 충분히 분산된 CNT 네트워크를 형성하고 있으며, W/B가 0.6이고 CNT가 충분히 분산되지 않은 복합체에 비하여 낮은 저항 변화 값을 보인다.

그러나 이 부분에서 더욱 중요하게 생각할 수 있는 것은 함수량에 따른 저항 변화의 편차

를 W/B를 줄임으로써 감소시킬 수 있다는 점이다. 그림 6에서 볼 수 있듯이 W/B가 0.4 수준으로 낮은 복합체의 경우 S.S.D. 상태와 O.D. 상태일 때의 저항 변화 최대값의 차이는 1~5% 정도이다. 반면에 W/B가 0.6 수준으로 높은 복합체의 경우 같은 차이가 10~20% 정도이다. 또한 CNT 함량이 0.3 wt.% 보다 높을 때 S.S.D. 상태에서 0.4로 낮은 W/B 보다 0.6으로 높은 W/B의 복합체가 최대 저항 변화 값이 더 컸다. 이전 절에서 언급한 것처럼 W/B가 0.4로 낮은 복합체의 경우 CNT 네트워크의 분산이 좋고 CNT/시멘트 복합체의 압저항에 흡수된 물이 끼치는 영향이 줄어들며, 전기 저항 변화 또한 주로 CNT 네트워크에 영향을 받는 것으로 나타났다.

본 내용에서는 ‘정점 변경’을 CNT/시멘트 복합체의 시간에 따른 민감도에 대한 척도로 채택하였다. 정점 변경이란 최대 응력시의 시각과 최대 전기 저항 변화가 일어나는 시각 사이의 간격을 상대 값으로 표기한 것을 의미하며, 다음과 같이 정의하였다.

$$Peak\ Shift = \Delta t / t_c \times 100 (\%) \quad (2)$$

여기서 Δt 는 최대 응력시의 시각과 최대 전기 저항 변화가 일어나는 시각 사이의 간격을 의미하며 (그림 7), t_c 는 하중 1주기의 시간을 나타낸다. 그러므로 정점 변경의 낮은 값은 복합체의 저항이 외부 하중에 대하여 더 시간적으로 정확한 반응을 했다고 볼 수 있다.

그림 8은 CNT/시멘트 복합체의 정점 변경 값을 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이, 정점 변경 값은 W/B가 감소할수록 또 CNT 함량이 증가할수록 감소하였다. 또한, CNT 함량이 0.3 wt.% 이상이고 0.4의 낮은 W/B를 가진 복합체의 경우 함수량에 상관없이 정점 변경 값이 0에 가까웠다. 한편으로 0.6의 높은 W/B를 가진 복합체의 경우 S.S.D. 상태의 복합체와 O.D. 상태의 복합체의 정점 변경에 큰 차이(15~50%)가 발견되었다. 이러한 결과는 W/B를 줄임으로써 CNT/시멘트 복합체의 시간에 따른 압저항 민감도가 증가할 수 있으며, 함수량이 민감도에 미치는 영향은 무시할 수 있다는 것을 의미한다. 그림 5에서 설명한대로 이것은 잘 분산된 반복 하중이 가해진 CNT 네트워크가 수축-회복 거동을 시멘트 매트릭스와 같이 하기 때문일 수 있다.

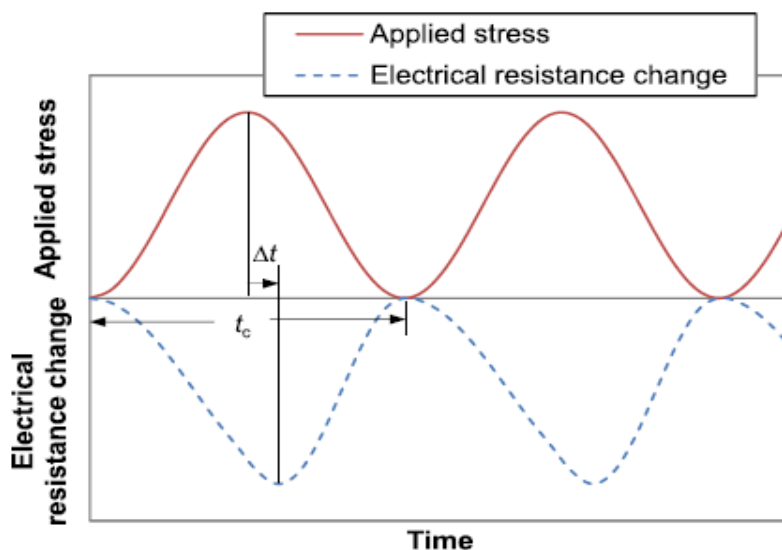


그림 6-14. 적용한 응력과 전기 저항 변화 사이 정점의 개요도

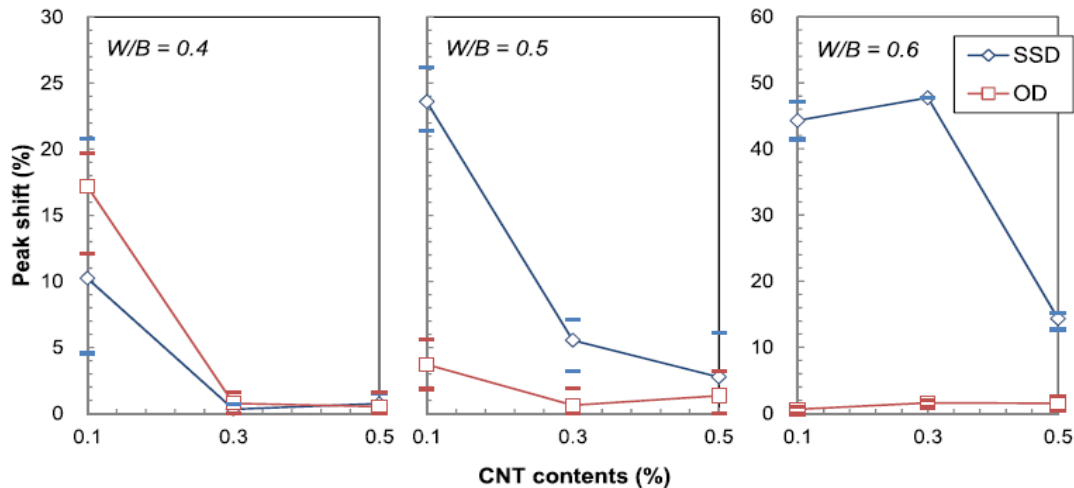


그림 6-15. CNT/시멘트 모르타르의 정점 변경

● 결론

이번 내용에서는 W/B가 낮게 설정된 CNT/시멘트 모르타르의 압저항 민감도와 안정성을 조사하였다. W/B 물-바인더비와 CNT 함량을 변수로 한 시멘트 모르타르 복합체를 제작하였다. 모든 시험에 있어서 표면포화건조(S.S.D.) 상태인 것과 절대건조(O.D.) 상태인 것으로 다른 함수율을 나타내는 시험체를 준비하였다. CNT/모르타르 복합체의 초기 전기 저항은 하중을 가하기 전 측정하였다. 복합체의 압저항 안정성과 민감도를 보기 위하여 외부 반복 하중에 대한 전기 저항의 변화를 측정하였다. 그로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

먼저 함수율에 의하여 유발된 CNT/시멘트 모르타르 복합체 전기적 저항의 변화는 W/B가 감소하면서 그 효과가 줄거나 없어졌다. 시멘트 매트릭스의 W/B를 낮추면 CNT의 분산을 개선할 수 있다는 점을 감안하면 전기는 흡수된 물이 아닌 CNT 네트워크로만 전도되는 것으로 생각 된다.

복합체의 W/B를 줄임으로써 반복 하중이 가해진 복합체의 압저항 안정성과 시간적 민감도를 개선 할 수 있는 것으로 나타났다. 이는 잘 분산된 CNT 네트워크의 수축-회복 거동이 시멘트 매트릭스의 수축-회복 거동과 동시에 일어났기 때문일 것이라고 보여 진다.

함수율에 의하여 유발된 압저항 민감도와 안정성에 변화는 복합체의 W/B를 감소시키면 함께 감소하였다. 이는 잘 분산된 CNT의 압저항성이 CNT 네트워크에 큰 영향을 받기 때문으로 생각 된다.

● 기타 참고문헌

- Saafi M. (2009). Nanotechnology, 20:395502.
- Lee H.K., Nam I.W. (2013). Composites, Orlando, FL, USA: January 29-31, 2013.
- Azhari F., Banthia N. (2012). Cem Conr Compos, Vol. 34, No.7, pp.866-873.
- Yu X., Kwon E. (2009). Smart Mater Struct, 18:055010.5.
- Wen S., Chung D.D.L. (2008). ACI Mater J, Vol. 105, No. 3, pp.274-280.
- Han B., Ou J. (2007). Sens Actuators A: Phys, Vol. 138, No.2, pp.294-298.
- Hang B., Yu, X., Kwon E. (2009). Nanotechnology, Vol. 20, No. 44, 445501.

- Han B., Guan X., Ou J. (2007). Sens Actuators: A Phys, Vol. 135, No. 2, pp. 360-369.
- Wen S., Chung D.D.L. (1999). Cem Concr Res, Vol. 29, No. 3, pp. 445-449.
- Chen B., Wu K., Yao W. (2004). Cem Concr Compos, Vol. 26, No. 4, pp. 291-297.
- Tuan C.Y. (2004). Technical Report, Nebraska Department of Road, No. SPR-PL-1(037).
- Tuan C.Y., Yehia S.A. (2004). Transportation Research E-Circular, No. E-C063, pp. 363-378.
- Li H., Xiao H., Ou J. (2006). Cem Concr Compos, Vol. 28, No. 9, pp.824-828.
- Wen S., Chung D.D.L. (2007). Carbon, Vol. 45, No. 3, pp. 505-513.
- Chung D.D.L. (2004). Adv Cem Res, Vol. 16, No. 4, pp. 167-176.
- Jeong J.H., Lee H. K. (2011). The 24th KKCNN symposium on civil engineering (KKCNN'11). Kyoto, Japan; December 14-16, 2011.
- Le D., Vaidyanathan V., Vidhate S., Chung J., D'Souza N. (2011). Measurement, Vol. 44, No. 1, pp. 159-163.
- Fofonoff N.P. (1985). J Geophy Res: Oceans, 90:3332-42.
- Kim H.K., Lee H.K. (2013). ASCE's J Mater Civil Eng, Vol. 25, No. 5, pp. 662-665.
- Kim H.K., Jeong J.H., Lee H.K. (2012). Constr Build Mater, Vol. 26, No. 1, pp. 249-256.
- Nam I.W., Lee H.K., Sim J.B., Choi S.M. (2012a). ACI Mater J, Vol. 109, No. 3, pp. 363-370.
- Nam I.W., Kim H.K., Lee H.K. (2012b). Constr Build Mater, Vol. 30, pp. 480-487.
- Kim H.K., Nam I.W., Lee H.K. (2014). Compos Struct, Vol. 107, pp. 60-69.
- Jeon J.H. (2012). [Master thesis]. Korea Advanced Institute of Science and Technology.
- Saez de Ibarra Y., Gaitero J.J., Erkizia E., Campillo I. (2006). Phys Status Solidi (a), Vol. 203, No. 6, pp. 1076-1081.
- Musso S., Tulliani J.M., Ferro G., Tagliaferro A. (2009). Compos Sci Technol, Vol. 69, No. 11-12, pp.1985-1990.
- Sanchez F., Ince C. (2009). Compos Sci Technol, Vol. 69, Nol. 7-8, pp.1310-1318.
- Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah, S.P. (2010). Cement Concrete Res, Vol. 40, No. 7, pp.1052-1059.
- Wansom S., Kidner N.J., Woo L.Y., Mason T.O. (2006). Cem Concr Compos, Vol. 28, No. 6, pp. 509-519.
- Wen S., Chung D.D.L. (2001). Cement Concrete Res, Vol. 31, No. 1, pp. 141-147.

3. 기타사항(중요 연구 변경사항 등)

없음

주 의

1. 이 보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.